



**Universidad Nacional Mayor de San Marcos**

**Universidad del Perú. Decana de América**

**Facultad de Ciencias Físicas**

**Escuela Profesional de Física**

**Pigmentos del Complejo Arqueológico Tambo  
Colorado: un estudio de su procedencia mediante  
difracción de rayos-X sincrotrón y Método de Rietveld**

**TESIS**

**Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física**

**AUTOR**

**Esteban Elvis ASTO RAMOS**

**ASESOR**

**Dra. Elvira Leticia ZEBALLOS VELÁSQUEZ**

**Lima, Perú**

**2019**



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

## Referencia bibliográfica

---

Asto, E. (2019). *Pigmentos del Complejo Arqueológico Tambo Colorado: un estudio de su procedencia mediante difracción de rayos-X sincrotrón y Método de Rietveld*. Tesis para optar el título profesional de Licenciado en Física. Escuela Profesional de Física, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.

---

## **METADATA COMPLEMENTARIA**

- Código ORCID del autor.

<https://orcid.org/0000-0003-4366-6091>

- Código ORCID del asesor(es).

<https://orcid.org/0000-0002-5957-1639>

- Grupo de investigación.

CEANUM (Cristalografía, Edafología, Arqueometría y Nuevos Materiales),  
Laboratorio de Cristalografía.

- Institución que financia parcial o totalmente la investigación.

Trabajo de Tesis Sin Financiamiento

- Ubicación geográfica donde se desarrolló la investigación.

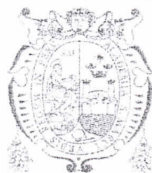
Lima y Provincias.

- Año o rango de años que la investigación abarco

2016-2017

- DNI.

73197002



**Universidad Nacional Mayor de San Marcos**  
Universidad del Perú. Decana de América

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

**ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA**

**ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS PARA OPTAR EL  
TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FÍSICA**

Siendo las 14:00 horas del jueves 17 de octubre del 2019, en el Salón de Grados de la Facultad de Ciencias Físicas (Auditorio 109), bajo la Presidencia del Dr. Galo Patiño Camargo (Presidente), Mg. María Luisa Cerón Loayza (Miembro), Dra. Elvira Leticia Zeballos Velásquez (Asesora) y, el Lic. Alejandro Ladislao Trujillo Quinde (Suplente), se dio inicio a la Sesión Pública de Sustentación de Tesis para la Licenciatura en Física, mediante la Modalidad M1, del Bachiller:

**ASTO RAMOS, ESTEBAN ELVIS**

Dando lectura al Resumen del Expediente, el Presidente del Jurado, invitó al Bachiller Asto Ramos, Esteban Elvis a realizar una exposición de Trabajo de Tesis titulada: "Pigmentos del complejo arqueológico Tambo Colorado: Un estudio de su procedencia mediante difracción de Rayos – X sincrotrón y método de Rietveld".

Concluida la exposición del candidato y luego de las preguntas de rigor por parte del Jurado, el Presidente, invitó al Bachiller y al público a abandonar momentáneamente la Sala de Sesión, para dar paso a la deliberación y calificación por parte del Jurado.

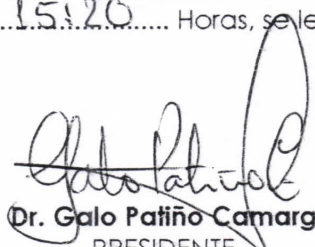
Al término de la deliberación del Jurado el Dr. Galo Patiño Camargo, invitó al candidato y al público a pasar a la Sala de Sesión, para dar lectura al resultado de la deliberación. Ha obtenido la calificación de:


SOBRESALIENTE  
(MENCIÓN)

19  
(NÚMERO)

DIECINUEVE  
(LETRAS)

Finalmente, el Presidente del Jurado, propone al consejo de la Facultad que se le declare Licenciado en Física al Bachiller Asto Ramos, Esteban Elvis. Siendo las...15:20... Horas, se levanta la Sesión.

  
Dr. Galo Patiño Camargo  
PRESIDENTE

  
Mg. María Luisa Cerón Loayza  
MIEMBRO

  
Dra. Elvira Leticia Zeballos Velásquez  
ASESOR

  
Lic. Alejandro Ladislao Trujillo Quinde  
SUPLENTE

*Este trabajo está dedicado a mi familia  
por su apoyo incondicional.*

## AGRADECIMIENTOS

Nuestro agradecimiento al Argonne National Laboratory (Lemont, Illinois, USA) por su contribución con las medidas sincrotrón, así como al Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas, Sao Paulo, Brasil).

*Use of the Advanced Photon Source at Argonne National Laboratory was supported by the U. S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Science, under Contract No. DE-AC02-06CH11357.*

También agradecemos al Vicerrectorado de Investigación y Posgrado de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el soporte financiero.

Un agradecimiento especial para mi asesora de tesis, la Dra. Elvira Zeballos Velásquez por sus conocimientos y paciencia brindada. Asimismo agradezco al Dr. Leopoldo Suescun, por su contribución en la orientación para la toma de medidas en los laboratorios de luz sincrotrón y por sus sugerencias en el desarrollo de este trabajo.

## ÍNDICE

	<b>Pág.</b>
<b>RESUMEN</b>	1
<b>ABSTRACT</b>	2
<b>INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES</b>	3
<b>CAPITULO I: ESTRUCTURA DE LAS ARCILLAS</b>	8
1.1 Generalidades	9
1.2 Arcillas	10
1.3 Estructura de las arcillas	11
1.4 Carga laminar	12
1.5 Clasificación	13
<b>CAPITULO II: DIFRACCIÓN DE RAYOS X</b>	14
2.1 Generación de rayos X convencional	15
2.2 Generación de rayos X sincrotrón	18
2.3 Interacción de los rayos X con la materia	20
2.4 Difracción de rayos X	20
2.5 Teoría cinemática y teoría dinámica de difracción	22
2.6 Intensidad del haz de rayos X	23
2.6.1 Factor de estructura	24
2.6.1.1 Amplitud de estructura	24
2.6.1.2 Factor de temperatura	25
2.6.1.3 Factor de dispersión atómico	26
2.6.2 Factor de escala	27
2.6.3 Factor de multiplicidad	27



2.6.4 Factor de Lorentz-Polarización	27
2.6.5 Factor de absorción	29
2.6.6 Factor de orientación preferencial	30
<b>CAPITULO III: ANALISIS DE LA REFLECTIVIDAD</b>	<b>31</b>
3.1 Identificación de fases cristalinas	32
3.1.1 Método de Hanawalt	32
3.2 Refinamiento estructural	33
3.2.1 Método de Rietveld	33
3.2.2 Criterios estadísticos de calidad de refinamiento	36
<b>CAPITULO IV: PROCESO EXPERIMENTAL</b>	<b>38</b>
4.1 Preparación de la muestra	39
4.1.1 Muestreo	39
4.1.2 Pulverizado y tamizado	40
4.1.3 Medidas de difracción de rayos X sincrotrón	40
4.2 Resultados y discusión	45
4.2.1 Identificación de las muestras	45
4.2.2 Refinamiento estructural por el método de Rietveld	48
4.2.3 Resultados del refinamiento Rietveld	52
<b>CAPITULO V: CONCLUSIONES</b>	<b>60</b>
<b>ANEXO</b>	<b>62</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>79</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b>	<b>82</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>83</b>

## RESUMEN

El complejo Tambo Colorado es uno de los sitios arqueológicos más impresionantes de la costa sur peruana, localizado en la margen derecha del valle de Pisco. Sin embargo, puede constatar el estado alarmante de las degradaciones, particularmente de las pinturas de sus murales, justificando una intervención urgente para conservar y proteger este complejo. El objetivo principal de este trabajo está motivado por este propósito de conservación.

Resultados de proyectos anteriores muestran una similitud en la composición mineralógica de los pigmentos arqueológicos y geológicos, con la diferencia de la presencia de sales en estos últimos, lo cual se presume se debe a contaminación externa. A fin de confirmar esta hipótesis, en el presente estudio han sido investigados pigmentos geológicos extraídos de vetas a mayor profundidad de la cantera. Los resultados han sido comparados con aquellos correspondientes a los pigmentos de mural del Palacio Norte del complejo para determinar su procedencia, objetivo principal del presente trabajo. Estos resultados han permitido alcanzar los objetivos de la investigación y han confirmado la hipótesis de trabajo.

La caracterización de las muestras fue realizada por la técnica de difracción de rayos X, utilizando radiación sincrotrón, de acuerdo al método del polvo. El análisis de la reflectividad fue realizado por el método de Rietveld, para la determinación cualitativa y cuantitativa de la composición de las muestras.

**Palabras clave:** Pigmento, difracción de rayos X, método de Rietveld, radiación sincrotrón.

## ABSTRACT

The Tambo Colorado complex is one of the most impressive archaeological sites on the Peruvian south coast, located in the right margin of Pisco Valley. However, the alarming state of the degradations can be verified, particularly of its mural paintings, so justifies an urgent intervention for its conservation and protection. The main objective of this work is motivated by this conservation purpose

Results of previous projects show a correspondence between the composition of the archaeological and geological pigments, but in the last, the difference of the presence of salts was detected, which is presumably due to external contamination. In order to evaluate this hypothesis, in the present study geological pigments extracted from veins at a greater depth of the quarry had been research. These results have allowed achieve the objectives of the investigation and have confirmed the hypothesis of the work.

The characterization of the samples was realized by the X-ray diffraction technique, using synchrotron radiation, according to the powder method. The reflectivity was evaluated by the Rietveld method for the qualitative and quantitative determination of the composition of the samples.

**Keywords:** Pigment, X-ray diffraction, Rietveld method, synchrotron radiation.

## INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

El sitio arqueológico de Tambo Colorado está ubicado en el valle de Pisco, a 35 km de la ciudad de Pisco por la carretera “vía los libertadores” hacia Ayacucho (Fig.1). Este complejo es uno de los sitios arqueológicos más impresionantes de la costa sur peruana, debido a su imponente arquitectura, a su extraordinaria decoración pictórica y a su estratégica ubicación en el tramo del gran Camino Inca. Todas estas características se encuentran estrechamente vinculadas con el papel que este sitio jugó dentro del proceso de la conquista Inca en la costa.

No obstante la extraordinaria arquitectura y policromía de Tambo Colorado, este imponente lugar presenta degradación de sus murales (Fig. 2). Debido a esto, desde el año 2014 el Instituto Francés de Estudios Andinos (IFEA) viene desarrollando proyectos para la conservación de este patrimonio cultural. Junto a esta institución y como colaboradores científicos, el equipo de investigadores del Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Ciencias Físicas de nuestra universidad ha venido participando en estos proyectos, bajo la dirección de la Dra. Elvira Zeballos Velásquez. Este trabajo de colaboración está referido al análisis de materiales arqueológicos y geológicos, mediante técnicas y métodos físicos.



*Figura 1. Ubicación geográfica del Complejo Arqueológico Tambo Colorado. (© PRTC-Projet de Recherche Tambo Colorado).*



*Figura 2. Mural del Complejo Arqueológico Tambo Colorado. (© PRTC)*

Entre los estudios preliminares vinculados al presente trabajo, está el análisis de pigmentos arqueológicos de murales de la zona Palacio Norte del sitio Tambo Colorado, y de pigmentos geológicos extraídos de capas superficiales de cantera próxima al sitio (área geológica ubicada aproximadamente a 300 m al norte del complejo)(Fig. 3).



*Figura 3. Vista del Complejo Arqueológico Tambo Colorado, mostrando el Palacio Norte. (© CNRS / IFEA / C. Anaya Gautier / PRTC)*

Los resultados obtenidos en dichos estudios (Tabla I) indican una correspondencia en la composición de base de los pigmentos arqueológicos (MM) y geológicos (MC), pero con una diferencia debido a la presencia de sales (halita) en la cantera. Estas sales corresponderían a una contaminación exterior.

*Tabla I: Porcentaje en peso de las fases mineralógicas en pigmentos geológicos (MC) y pigmentos arqueológicos (MM).*

<b>FASES MINERALÓGICAS</b>	<b>PORCENTAJE EN PESO DE LAS FASES MINERALÓGICAS (%)</b>			
	<b>MUESTRAS MC*</b>		<b>MUESTRAS MM**</b>	
	<b>M-3</b> (Amarillo)	<b>M-4</b> (Blanco)	<b>M-11</b> (Amarillo)	<b>M-12</b> (Blanco)
Cuarzo	81.86	36.93	34.76	37.04
Anortita		22.06	25.71	14.31
Clorita		0.60	0.89	2.06
Halita	0.81	26.20		
Yeso	2.74	3.31	9.70	11.10
Illita	7.63	6.53	5.51	7.20
Albita			19.80	21.24
Jarosita	6.95	4.38	3.63	7.05

*\*Pigmentos geológicos (muestras extraídas de la superficie de la cantera).*

*\*\*Pigmentos arqueológicos (muestras de mural del Palacio Norte).*

Considerando estos antecedentes, en el presente trabajo han sido investigadas muestras geológicas extraídas de vetas más profundas de la cantera, a fin de identificar su composición mineralógica. Consecuentemente, estos resultados han permitido determinar si estos pigmentos habrían sido utilizados como materia prima para preparar los pigmentos de los murales de la zona Palacio Norte del sitio Tambo Colorado; asimismo, han permitido evaluar la hipótesis de trabajo respecto a la presencia de sales en los pigmentos geológicos como contaminantes provenientes del exterior.

Las muestras fueron analizadas mediante la técnica de difracción de rayos X sincrotrón (DRXS). Las medidas DRXS fueron realizadas en el Argonne National Laboratory (USA) y en el Laboratório Nacional de Luz Síncrotron de Campinas (Brasil). El análisis cualitativo y cuantitativo de las medidas fue realizado por refinamiento estructural

mediante el método de Rietveld. Resultados parciales del presente trabajo han sido publicados en revista especializada y en eventos científicos [1]-[9].

El trabajo es presentado en 5 capítulos, como sigue:

En el Capítulo I se desarrolla el tema sobre Estructura de arcillas. Las arcillas forman parte de la composición de pigmentos geológicos, por lo que es importante entender su estructura para el análisis de las medidas DRXS por el método de Rietveld, como presentamos en el presente trabajo.

En el Capítulo II se aborda el tema sobre la generación de los rayos X (tanto desde fuentes convencionales como desde fuentes de luz sincrotrón) y su interacción con la materia.

El Capítulo III trata sobre los métodos analíticos y computacionales (método de Hanawalt y método de Rietveld) que aplicamos para el análisis cualitativo y cuantitativo de los diagramas de difracción.

En el Capítulo IV se presenta el proceso experimental del trabajo, lo que incluye los resultados y su discusión.

Finalmente, en el capítulo V se presenta las conclusiones del estudio.

Esta tesis se ha desarrollado en el marco de los siguientes proyectos de investigación, ejecutados por el Laboratorio de Cristalografía, siguiendo la metodología aplicada en dichos proyectos:

1. *Estudio arqueométrico y procedencia de pigmentos de Tambo Colorado: determinación de su composición mediante técnicas físicas (Proyecto Multidisciplinario 2015).*
2. *Chaquiras y cerámicas prehispánicas de Huanchaco: investigando su composición y procedencia mediante técnicas y métodos físicos (Proyecto con Financiamiento 2017).*



## **CAPÍTULO I**

### **ESTRUCTURA DE LAS ARCILLAS**

## 1.1 GENERALIDADES

Hasta antes del descubrimiento de los “cuasicristales” (1982) [10], se definía como cristal a los materiales cuya estructura presenta un comportamiento ordenado y periódico, descrito mediante una unidad mínima (celda unitaria) que se repite en el espacio [11]. Desde 1991, por decisión de la International Union of Crystallography (IUCr), y luego de reconocerse el descubrimiento de los “cuasicristales”, se define como cristal a los sólidos que presentan un diagrama de difracción de rayos X esencialmente discreto [12].

La estructura cristalina es definida como la distribución de una base (átomo, molécula o ión), según un armazón tridimensional (red cristalina). Por lo tanto la estructura cristalina está conformada por dos elementos fundamentales: la base y la red cristalina.

La red cristalina es una distribución tridimensional y regular de puntos, cada punto de esta red está definido por la relación:

$$\mathbf{r} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c} \quad (1)$$

donde

$\mathbf{r}$  : vector de la red

$n_1, n_2, n_3$  : números enteros

$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  : vectores de la red

El espacio definido por los vectores fundamentales de la red ( $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ ) recibe el nombre de celda unitaria (Fig. 4); los ángulos interaxiales son denotados por  $\alpha, \beta, \gamma$ .

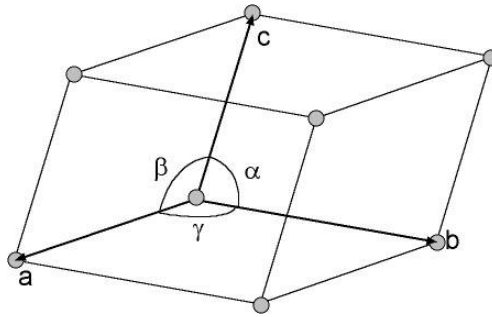


Figura 4. Celda unitaria.

A partir de la red cristalina puede construirse su red recíproca, ésta es generada a partir de los vectores fundamentales de la celda cristalina y expresada mediante las relaciones:

$$\mathbf{a}^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{a(\mathbf{b} \times \mathbf{c})} ; \mathbf{b}^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{b(\mathbf{c} \times \mathbf{a})} ; \mathbf{c}^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{c(\mathbf{a} \times \mathbf{b})} \quad (2)$$

donde  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  y  $\mathbf{c}^*$  son los vectores fundamentales de la celda recíproca.

El vector de la red recíproca se representa como:

$$\mathbf{r}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (3)$$

donde  $h k l$  (números enteros) son los índices de Miller que representan planos cristalográficos de la red directa. En el fenómeno de difracción, estos planos difractan el haz de rayos X.

## 1.2 ARCILLAS

Por arcillas se entiende “cualquier sedimento o depósito mineral que consiste en un material muy fino, formado por granos muy pequeños cuyo tamaño es inferior a 4 micrómetros, y tiene un comportamiento plástico cuando se humedece” [13, 14]. Están clasificados como filosilicatos o silicatos laminares debido a la estructura que poseen.

Entre las características de estos materiales están el tamaño de grano y la plasticidad, esta última por su capacidad al moldeado sin ruptura cuando se le aplica presión; a estas se suma la dureza que adquiere a la cocción a altas temperaturas. Estructuralmente tienen un comportamiento laminar, el espesor de las láminas está en el rango de nanómetros [14].

### 1.3 ESTRUCTURA DE LAS ARCILLAS

La estructura de las arcillas está compuesta fundamentalmente de hojas tetraédricas (T) y octaédricas (O), cuyo espesor es inferior a 3.4 Å. Las hojas tetraédricas se forman a partir de tetraedros formados por un catión enlazado a cuatro átomos de oxígeno; las hojas octaédricas están compuestas por octaedros formados por un catión combinado con seis átomos de oxígeno (Fig. 5). Cuando se combina una hoja T y una O se forma una lámina tipo TO (1:1); si a esta lámina se agrega una hoja T, se obtiene una lámina tipo TOT (2:1). Además existe una región entre las láminas denominada espacio interlaminar (Fig. 6), región donde pueden alojarse cationes o moléculas de agua. La “distancia interlaminar” representa la frontera de la unidad estructural de estos sistemas; está dada como se muestra en la Fig. 6, donde las láminas son del mismo tipo y contiguas. Adicionalmente existe la estructura tipo 2:1 +1; esta lámina extra es formada por una hoja octaédrica o cationes dentro del espacio interlaminar [15, 16].

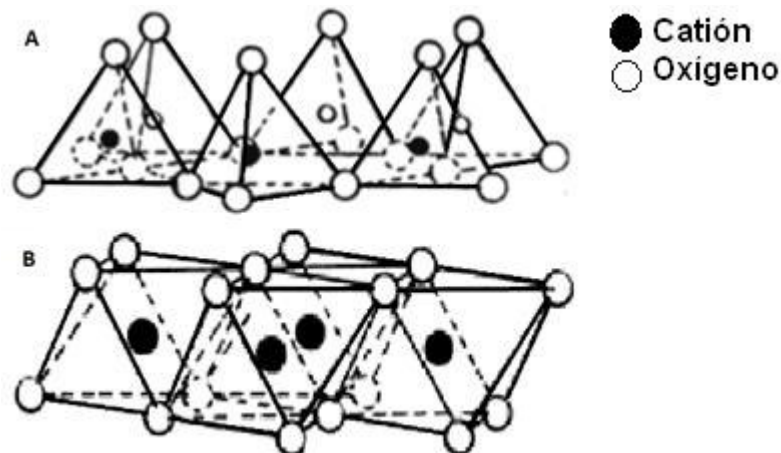


Figura 5. A) hoja tetraédrica, B) hoja octaédrica.

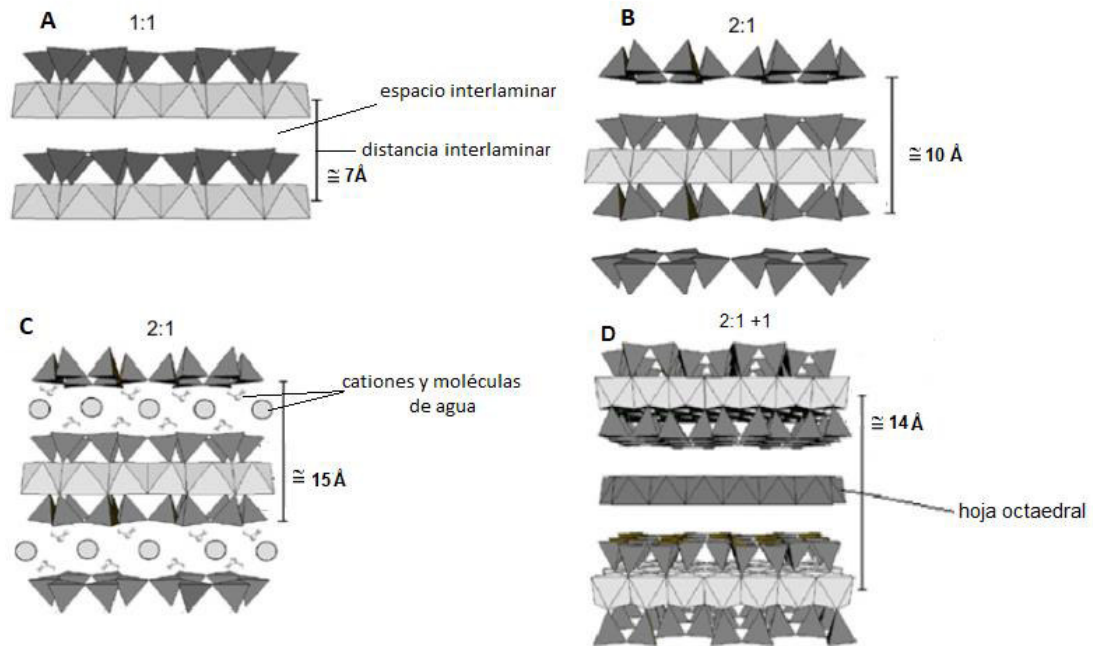


Figura 6. Tipos de estructura A) 1:1, B) 2:1, C) 2:1 alojando cationes y moléculas de agua en su espacio interlaminar, D) 2:1 + 1.

## 1.4 CARGA LAMINAR

Cuando las hojas tipo T y O se juntan para formar una lámina, la estructura resultante podría contener una carga neutra o negativa. Para describir esta propiedad, se define la carga negativa neta por lámina X, expresada por un número positivo. Por ejemplo, en estructuras tipo 1:1, la carga laminar es cercana a cero y en el tipo 2:1, la carga laminar está en el rango de 0.2 a 2.0. La carga laminar negativa es balanceada por la carga positiva interlaminar, siendo esta propiedad importante en la descripción de arcillas expansivas y no expansivas [15].

## 1.5 CLASIFICACIÓN

Existen dos propiedades principales para clasificar a la gran variedad de arcillas: propiedad de expansibilidad y la distancia interlaminar. En general, las estructuras tipo 1:1 y 2:1 +1 son no-expansivas, en tanto que las arcillas de estructura 2:1 son tanto expansivas como no-expansivas [16].

Las estructuras tipo 1:1, con aproximadamente 7 Å de distancia interlaminar, pueden dividirse claramente en grupos basados en el tipo de ión presente en el octaedro (por ejemplo, la caolinita y la dickita).

Para el tipo 2:1, con aproximadamente 10 Å de distancia interlaminar, tenemos los siguientes sub-grupos, dependiendo de la carga laminar que posean:

- Las láminas con carga neutra: no existe ningún desbalance de carga en el espacio interlaminar (por ejemplo, la pirofilita y el talco).
- Las láminas con carga cercana a uno (carga alta): el desbalance de carga está en el rango de 0.8 -1.0, como resultado de un ión en el espacio interlaminar (por ejemplo, la illita).
- Las láminas de carga baja: en su mayoría son arcillas del tipo expansivas; permiten que tanto los iones polares como hidratados se inserten dentro del espacio interlaminar, dando propiedades especiales a este tipo de arcilla (por ejemplo, la montmorillonita, saponita y vermiculita).

Por último, la estructura tipo 2:1 + 1 presenta una distancia interlaminar aproximada de 14 Å. Como arcilla representativa de esta clasificación está la clorita, cuya estructura es el resultado de sustituciones complejas y simultáneas de diferentes tipos de iones.

## **CAPÍTULO II**

### **DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

El estudio de materiales cristalinos por la técnica de difracción de rayos X comenzó desde hace más de un siglo, utilizándose inicialmente tubos de rayos X como generadores de este tipo de radiación. Con el avance de la tecnología, estos generadores han evolucionado a sistemas más complejos como los aceleradores de partículas, los cuales generan lo que actualmente se conoce como luz sincrotrón, con radiación de mucha mayor intensidad.

Seguidamente presentamos una breve explicación sobre la generación de rayos X utilizados en un difractómetro convencional y en un sistema de luz sincrotrón.

## **2.1 GENERACIÓN DE RAYOS X CONVENCIONAL**

Wilhelm Conrad Röntgen descubrió los rayos X en 1895 cuando investigaba los efectos de descargas eléctricas de altas tensiones en tubos de vidrio. El rango de trabajo con los rayos X convencional es aproximadamente de 0.1 a 5 Å (125 keV-2.5 keV) [11].

En los difractómetros de rayos X convencional, los rayos X son producidos en tubos sellados y al vacío (Fig.7). En el tubo a vacío, los electrones son extraídos de un filamento de wolframio incandescente, que constituye el cátodo, y son acelerados y disparados contra un ánodo de metal, con una diferencia de potencial (V) de unos 20 a 100 kV entre cátodo y ánodo. Como consecuencia, se produce diferentes tipos de transiciones electrónicas en el átomo del ánodo, con la emisión de radiación electromagnética cuando los electrones del ánodo retornan a su estado fundamental. Los rayos X se emiten desde el tubo a través de delgadas ventanas metálicas, principalmente berilio o aluminio. La mayor parte de la energía de los electrones del cátodo, aproximadamente el 98%, se transforma en calor al colisionar con el ánodo de metal [17, 18].



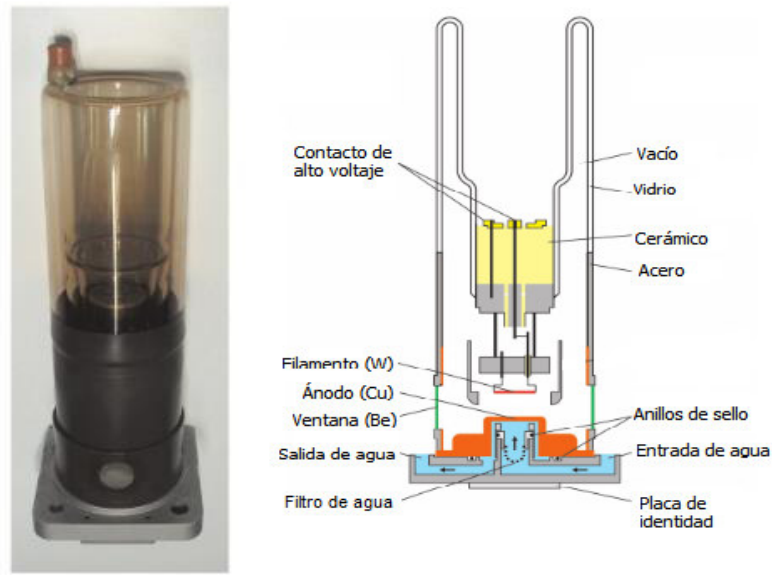


Figura 7. Tubo sellado de rayos X (izquierda) y las partes internas del mismo (derecha).

La pérdida de energía de los electrones por colisión con los átomos del ánodo da lugar a múltiples eventos. El resultado es la producción de un espectro continuo de rayos X conocido como radiación blanca. El máximo de energía perdida,  $E_{max}$ , determina la longitud de onda más corta, de acuerdo a la ecuación:

$$E_{max} = eV = hc/\lambda \quad (4)$$

donde

$e$  : carga del electrón ( $1.60218 \times 10^{-19}$  C)

$V$  : voltaje

$h$  : constante de Planck ( $6.62617 \times 10^{-34}$  J.s)

$c$  : velocidad de la luz ( $2.99792 \times 10^8$  m/s)

$\lambda_s$  : longitud de onda

Despejando la longitud de onda:

$$E_{max} = eV = hc/\lambda \quad (5)$$

Sustituyendo valores en la ecuación 5, tenemos:

$$\lambda = 12.398/V \quad (6)$$

Longitudes de ondas más largas son obtenidas por múltiples procesos de colisiones. La intensidad total ( $I$ ) de una radiación es aproximadamente proporcional a la corriente del filamento ( $i$ ), al número atómico del ánodo ( $Z$ ) y al cuadrado del voltaje  $V$ . Cuando la energía de los electrones acelerados es mayor que un valor umbral, el cual depende del ánodo, un segundo tipo de espectro formado por picos discretos es obtenido superpuesto a la radiación blanca; el cual se denomina espectro característico (Fig. 8). La energía de los picos depende solamente del metal usado para el ánodo y esto se debe a la eyección de un electrón desde una de las capas electrónicas del átomo (Fig. 9). Como se observa en la Fig.9, el tipo de radiación característica depende de la transición electrónica [18].

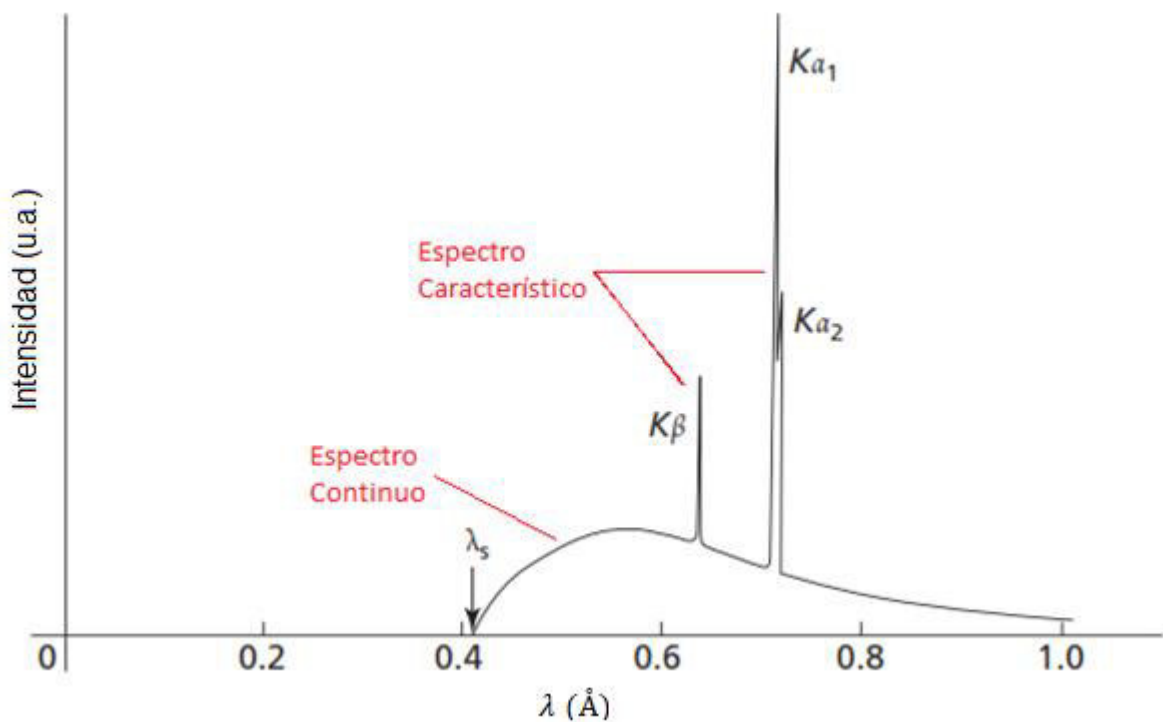


Figura 8. Espectro de rayos X, mostrando el espectro continuo y el espectro característico.

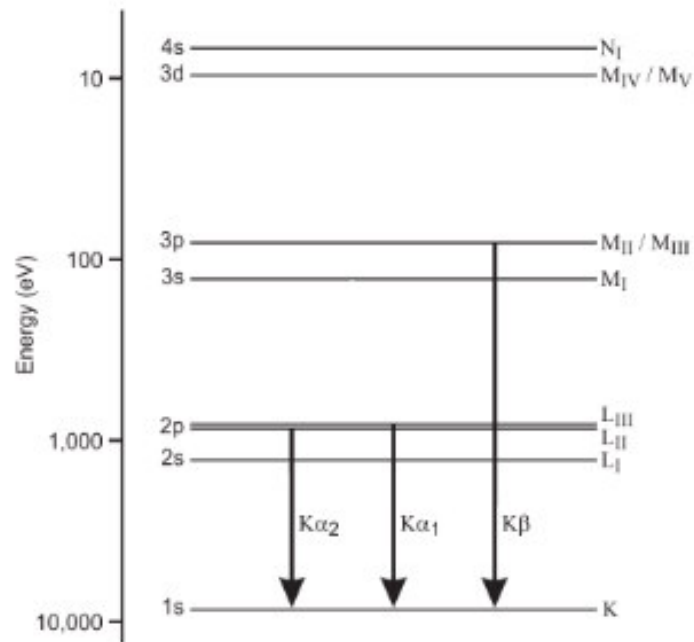


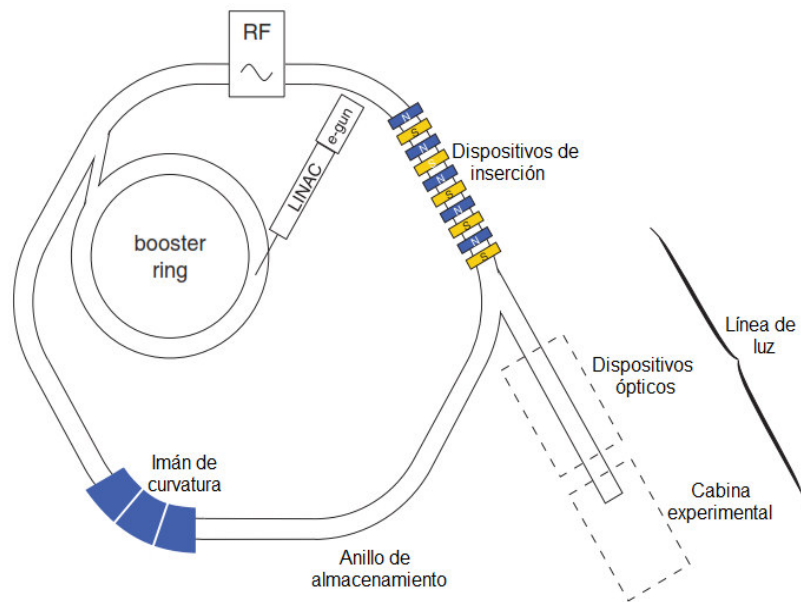
Figura 9. Transiciones de estado de los electrones en el metal del ánodo (Cu).

## 2.2 GENERACIÓN DE RAYOS X SINCROTRÓN.

La radiación sincrotrón va desde el infrarrojo a los rayos X más energéticos, además tiene una alta densidad de intensidad (brillo), lo cual permite aumentar la resolución en energía. La radiación sincrotrón es emitida cuando partículas cargadas (generalmente electrones) que viajan en tubos de ultra-alto vacío a velocidades relativistas son desaceleradas mediante campos magnéticos, curvando su trayectoria [19]. Para el caso de rayos X, estos son emitidos en la dirección tangencial a la órbita de la partícula cargada.

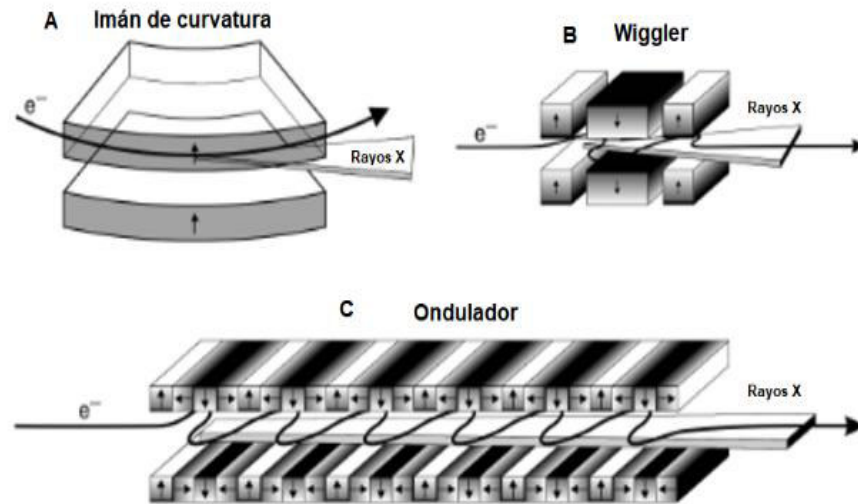
Los electrones que circulan dentro de un anillo sincrotrón (Fig.10) están formados por varios paquetes de electrones separados por una cierta distancia, por lo tanto, la luz que se genera está compuesta de pulsos separados por períodos de aproximadamente nanosegundos y su duración es del orden de picosegundos.

El anillo de almacenamiento está rodeado de una pared de hormigón con varias aberturas, por donde sale la luz sincrotrón a través de un tubo de acero, denominado línea de luz [20]. Alrededor del anillo de almacenamiento, donde giran los electrones, se sitúan diferentes cabinas o estaciones experimentales, a las que llega la radiación sincrotrón.



*Figura 10. Estructura de un generador de radiación sincrotrón.*

La fuente de rayos X sincrotrón de interés para difracción en polvo son los imanes de curvatura y los dispositivos de inserción conocidos como wiggler y onduladores (Fig. 11). Estos últimos son imanes multipolares ubicados en los tramos rectos del anillo de almacenamiento, los cuales producen un movimiento serpenteante del haz de electrones emitiendo luz en cada una de las ondulaciones. El resultado final es un haz de luz de gran intensidad en comparación al imán de curvatura [17].



*Figura 11. Dispositivos de inserción para la generación de radiación sincrotrón.*

## 2.3 INTERACCIÓN DE LOS RAYOS X CON LA MATERIA

Cuando los rayos X interaccionan con la materia, son producidos tres fenómenos:

**Dispersión coherente:** el haz producido tiene la misma longitud de onda que el haz primario o incidente. La energía de los fotones de un haz dispersado coherentemente permanece constante al ser comparado con el haz primario.

**Dispersión incoherente:** la longitud de onda del haz dispersado aumenta debido a pérdida parcial de la energía del fotón en colisión con los electrones del átomo.

**Absorción:** algunos fotones son disipados en direcciones aleatorias debido a la dispersión, otros pierden su energía debido a electrones eyectados del átomo (ionización), también debido al efecto fotoeléctrico (fluorescencia de rayos X) [18].

## 2.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Al incidir un haz de rayos X sobre una sustancia, cada uno de los átomos de ésta actúa como centro emisor de ondas secundarias. Si existe una regularidad en la estructura de la sustancia y las distancias que separan sus partículas son comparables a la longitud de onda de la radiación incidente, se producen

interferencias constructivas entre las ondas secundarias, fenómeno que se conoce como difracción.

Una forma de expresar la difracción de rayos X en materiales cristalinos es la Ley de Bragg, condición para que una familia de planos paralelos, regularmente separados en un cristal, refleje un haz de rayos X incidente (Fig. 12). Según la cinemática de difracción, esta ley es expresada por la relación:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (7)$$

donde

$n$ : 1

$\lambda$ : longitud de onda del haz

$d$ : distancia interplanar

$\theta$ : ángulo de incidencia del haz de rayos X

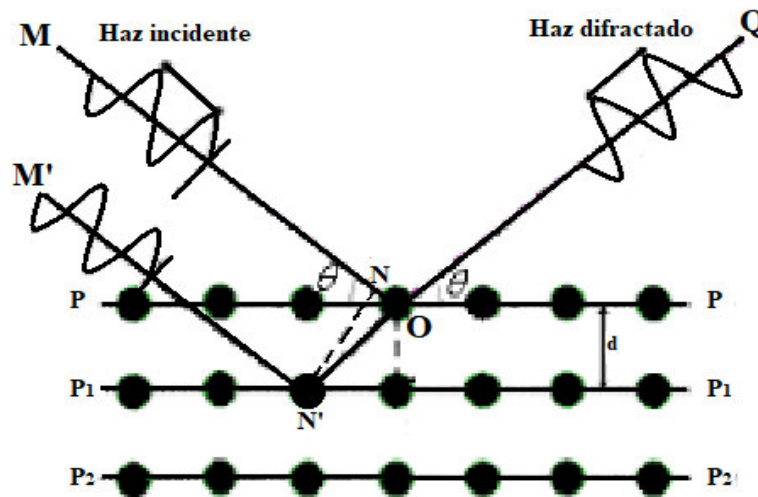


Figura 12. Descripción geométrica de la difracción.

De la Fig.12 tenemos que los haces MN y M'N' constituyen un tren de rayos X incidente de tal longitud de onda que es reflejado en la dirección OQ. Para una interferencia totalmente constructiva, la diferencia de camino entre ambos haces debe ser un múltiplo entero  $n$  de  $\lambda$ , esto es:

$$N'O - NO = n\lambda \quad (8)$$

Trigonométricamente esto es:

$$\begin{aligned} N'O &= d/\sin\theta \\ NO &= N'O \cos 2\theta \\ N'O - NO &= (d/\sin\theta)(1 - \cos 2\theta) \\ (d/\sin\theta)2 \sin^2\theta &= n\lambda \end{aligned}$$

Reordenando los términos, finalmente tenemos:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

que es la Ley de Bragg, expresada en la ecuación 7, según la cinemática de difracción.

## 2.5 TEORÍA CINEMÁTICA Y TEORÍA DINÁMICA DE DIFRACCIÓN

Existen dos niveles de aproximación para la descripción de la interacción de los Rayos X con un cristal: la teoría cinemática y la teoría dinámica.

En la teoría cinemática, la dispersión de cada elemento de volumen de un cristal es independiente de otro elemento de volumen, considerando que los rayos X atraviesan el cristal sin dispersar más de una vez [21].

La dinámica de difracción es aplicada sólo cuando los cristales son casi perfectos o cuando hay una fuerte interacción de la radiación con la materia.

Numerosos efectos dinámicos son usualmente aplicados como corrección al modelo de la cinemática de difracción. El modelo cinemático, aunque simple, describe suficientemente la difracción de rayos X de materiales policristalinos.

Para el caso de la difracción de rayos X por el método de polvo (también llamada difracción de polvo), la parte coherente brinda aumento a la dispersión de Bragg y la parte incoherente contribuye con el background [18].

## 2.6 INTENSIDAD DEL HAZ DE RAYOS X.

Los rayos X son ondas electromagnéticas, estas interaccionan con los electrones del átomo (del sólido sobre el cual inciden) debido al campo eléctrico que ejerce una fuerza sobre el electrón; como consecuencia de esta interacción, los electrones extraen energía de la onda incidente y la emiten como una nueva onda electromagnética. Este haz dispersado tiene la misma longitud de onda que el haz incidente (dispersión coherente). Los rayos X son dispersados en todas las direcciones, pero debido al movimiento oscilatorio del campo eléctrico, la intensidad es dependiente del ángulo de incidencia. Para un haz dispersado polarizado, la intensidad  $I$  a una distancia  $R$  se expresa como [17]:

$$I = I_0 \left( \frac{e^4}{m^2 c^4} \right) \left( \frac{1}{R^2} \right) \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} \quad (9)$$

donde

$I_0$  : intensidad del haz incidente

$e$  : carga del electrón

$m$  : masa del electrón

$c$  : velocidad de la luz

$\theta$  : ángulo de incidencia

La intensidad de un haz dispersado es afectada por diferentes factores, tales como[18]:

- Factores estructurales, los cuales son determinados por la estructura del cristal.
- Factores de la muestra, propio de su forma y tamaño, tamaño de grano, distribución, microestructura y otros parámetros de la muestra.
- Factores instrumentales, tales como las propiedades de la radiación usada, tipo de geometría usada para la medida de difracción de rayos X, propiedades del detector, rendijas y/o monocromador.



Por tanto, la intensidad corregida es expresada como:

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 \times S \times m_{hkl} \times LP \times A \times T_{hkl} \quad (10)$$

donde

$I_{hkl}$  : intensidad integrada para el conjunto de planos hkl

$|F_{hkl}|$  : factor de estructura

$S$  : factor de escala

$m_{hkl}$  : factor de multiplicidad

$LP$  : factor de Lorentz-Polarización

$A$  : factor de absorción

$T_{hkl}$  : factor de orientación preferencial

## 2.6.1 Factor de estructura.

Este factor contiene información sobre la estructura cristalina del material; es expresado como el cuadrado del valor absoluto de la “amplitud de estructura” ( $F_{hkl}$ ). Incluye múltiples contribuciones que son determinadas por la distribución de los átomos en la celda unitaria y otras características estructurales del material.

### 2.6.1.1 Amplitud de estructura.

Cuando la celda unitaria contiene muchos átomos, ellos tienen diferente capacidad de dispersión; la amplitud de la onda dispersada es obtenida por una función compleja, llamada amplitud de estructura y está dada por:

$$F_{hkl} = \sum_j^N t_j(s) f_j(s) e^{2\pi i(\mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j)} \quad (11)$$

donde

$F_{hkl}$  : amplitud de estructura de una reflexión de Bragg con índices hkl.

$N$  : número total de átomos en la celda unitaria, incluyendo todos los átomos simétricamente equivalentes.

$s$	: $\sin(\theta_{hkl})/\lambda$
$t_j(s)$	: factor de temperatura
$f_j$	: factor de dispersión atómico
$\mathbf{H}$	: vector perpendicular al plano hkl
$\mathbf{r}_j$	: coordenadas del átomo j en la celda unitaria

### 2.6.1.2 Factor de Temperatura.

A cualquier temperatura mayor al cero absoluto, los átomos están en continuo movimiento oscilatorio respecto a su posición de equilibrio  $\mathbf{r}$ . El movimiento oscilatorio de los átomos puede ser un poco complejo, como resultado existen diferentes niveles de aproximación en el factor de temperatura, el más simple es:

$$t_j = \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (12)$$

donde

$B_j$  : cuadrado del desplazamiento medio del átomo j

$\theta$  : ángulo de Bragg para la reflexión hkl

$\lambda$  : longitud de onda

Para este caso, los átomos son considerados como esferas difusas; a esta aproximación se le conoce como isotrópica, con:

$$B_j = 8\pi^2 \langle u_j^2 \rangle \quad (13)$$

donde  $\langle u_j^2 \rangle$  es la raíz cuadrada de la desviación cuadrática del átomo j de su posición de equilibrio  $\mathbf{r}$ .

### 2.6.1.3 Factor de dispersión atómico.

Describe la capacidad de los átomos de dispersar la radiación y es expresada por:

$$f_0(s) = c_0 + \sum_{i=1}^4 a_i e^{b_i s^2} \quad (14)$$

donde

$$s = \sin(\theta_{hkl})/\lambda$$

$c_0, a_i, b_i$  : coeficientes

Para rayos X, la energía de dispersión de varios átomos e iones es proporcional al número de electrones. La distribución electrónica en un átomo aislado puede ser asumida simétricamente esférica.

La amplitud de rayos X dispersada es siempre el resultado de interferencias constructivas. Para  $s=0$  el valor del factor de dispersión es el número de electrones  $Z$ , entonces:

$$f_0(0) = c_0 + \sum_{i=1}^4 a_i = Z \quad (15)$$

Muchos átomos dispersan rayos anómalamente y su factor de dispersión está en función de la longitud de onda. Este fenómeno es conocido como dispersión anómala [18]; la fórmula del factor de dispersión es modificada incluyendo dos parámetros adicionales  $f'$  y  $f''$ , que son la componente real e imaginaria, respectivamente, y dependen del tipo de átomo y la longitud de onda. Por lo tanto, reescribiremos la ecuación 14, como:

$$f(s) = f_0(s) + f' + if'' \quad (16)$$

### 2.6.2 Factor de escala.

Es un multiplicador requerido para normalizar la intensidad integrada observada con la intensidad calculada. La intensidad absoluta es la intensidad total dispersada por los átomos de la celda unitaria en la dirección  $\theta$ , definida por la longitud del correspondiente vector de la red recíproca.

### 2.6.3 Factor de multiplicidad.

Es la proporción relativa de planos  $(h\ k\ l)$  que contribuyen a la misma reflexión; está representado por  $m_{hkl}$  en la ecuación 10 de la intensidad. Podemos definirlo como el número de permutaciones de posición y signo de  $\pm h$ ,  $\pm k$ ,  $\pm l$  para planos que tienen el mismo factor de estructura. Por lo tanto, el valor de  $m_{hkl}$  depende del sistema cristalino [22].

### 2.6.4 Factor de Lorentz- Polarización.

El factor de Lorentz toma en cuenta dos diferentes efectos geométricos. El primero es propio del tamaño finito de los puntos de la red recíproca y el espesor finito de la esfera de Ewald, la cual es proporcional a  $1/\sin\theta$ ; el segundo es debido al radio variable de los anillos de Debye [18]. Para el segundo caso se utiliza una rendija, el radio del anillo ( $r_D$ ) es proporcional a  $\sin 2\theta$ , pero la intensidad que recibe el detector viene a ser inversamente proporcional a  $r_D$ . Por lo tanto, ignorando todas las constantes (las cuales son absorbidas por el factor de escala), el factor de Lorentz está dado por:

$$L = \frac{1}{\cos\theta \sin^2\theta} \quad (17)$$

El factor de polarización surge debido a la polarización parcial de la onda electromagnética después de la dispersión. Considerando la orientación del vector

del campo eléctrico, la polarización parcial puede ser representada por dos componentes: una tiene su amplitud paralela ( $A_{\parallel}$ ) al eje del goniómetro y la otra perpendicular ( $A_{\perp}$ ) al mismo eje. Las dos proyecciones del haz parcialmente polarizado en el vector de onda difractado son proporcional a 1 para ( $A_{\parallel}$ ) y  $\cos^2 2\theta$  para ( $A_{\perp}$ ) [18]. Por lo tanto, el factor de polarización toma la forma:

$$P \propto \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (18)$$

y cuando se emplea un monocromador:

$$P \propto \frac{1 - K + K \cdot \cos^2 2\theta \cdot \cos^2 2\theta_M}{2} \quad (19)$$

donde

$2\theta_M$  : ángulo de Bragg para la reflexión de un monocromador

K : fracción de polarización del haz

Para el caso de una radiación monocromática o sincrotrón, K debe ser establecido experimentalmente o refinado.

Por lo tanto, el factor de Lorentz-Polarización queda expresado como:

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_M}{\cos\theta \cdot \sin^2\theta} \quad (20)$$

### 2.6.5 Factor de absorción.

El efecto de absorción en difracción de polvo es dependiente tanto de la geometría y propiedades de la muestra como del método de medida.

Considerando un diferencial de volumen  $dV$  de una muestra plana, sobre la cual incide un haz de rayos X (Fig.13) [18], el camino total del haz incidente y difractado es  $l$ . Para calcular la absorción es necesario realizar una integración sobre todo el volumen de la muestra que contribuye a la dispersión.

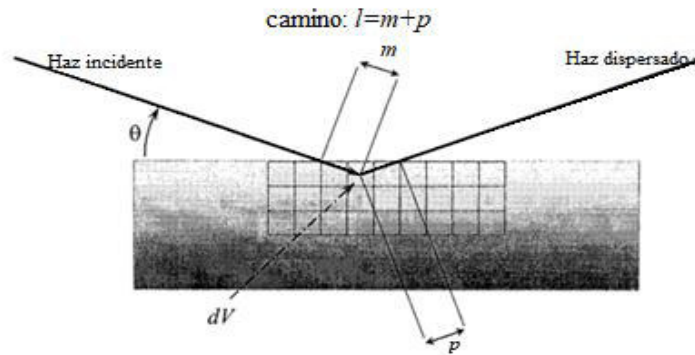


Figura 13. Haz de rayos X interactuando con la muestra.

La absorción toma la forma:

$$A = \frac{1}{V} \int_V \exp(-\mu_{ef} l) dV \quad (21)$$

donde  $\mu_{ef}$  es el coeficiente efectivo de absorción lineal.

Para la geometría Bragg - Brentano tenemos dos casos:

- Considerando que el material tiene un alto coeficiente de absorción lineal, o que sea suficientemente delgado para que se ignore el efecto de transmisión del haz incidente, tenemos:

$$A = \frac{\mu_{ef}}{2} \quad (22)$$

- Cuando el material tiene una baja absorción lineal o la muestra es delgada para que el haz incidente penetre toda la muestra, tenemos:

$$A = \frac{1 - \exp(-2\mu_{ef}t/\sin\theta)}{2\mu_{ef}} \quad (23)$$

donde  $t$  es el espesor de la muestra.

### 2.6.6 Factor de orientación preferencial.

La teoría de la difracción en polvo asume completamente la distribución aleatoria de los cristalitos, granos que están contenidos dentro de la muestra pulverizada, dentro de la muestra a medir. La forma externa de los cristalitos juega un papel importante en lograr aleatoriedad en su orientación tanto como su número. La orientación no aleatoria de los cristalitos, llamada orientación preferencial, ocasiona considerables distorsiones en la intensidad dispersada [18]. Un enfoque para lidiar con la orientación preferencial utiliza la expansión de los armónicos esféricos como una distribución radial compleja, descrita de la siguiente manera:

$$T(h, y) = 1 + \sum_{l=2}^L \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l C_l^{mn} k_l^m(h) k_l^n(y) \quad (24)$$

donde

$h$  : reflexión y orientación de la muestra.

$L$  : orden máximo del armónico.

$C_l^{mn}$  : coeficientes armónicos.

$k_l^m(h)$  y  $k_l^n(y)$  : factores armónicos como función de la reflexión y orientación de la muestra, respectivamente.

## **CAPÍTULO III**

### **ANÁLISIS DE LA REFLECTIVIDAD**



La importancia de la técnica de difracción de rayos X aplicada al estudio de materiales cristalinos se debe a la relación que existe entre un perfil de difracción y la estructura cristalina. Esta información nos permite identificar las fases cristalinas y hacer un análisis cualitativo y cuantitativo de las fases cristalinas; en este último caso, por medio del refinamiento estructural aplicando el método de Rietveld.

### **3.1 IDENTIFICACIÓN DE FASES CRISTALINAS**

#### **3.1.1 Método de Hanawalt.**

El método de búsqueda desarrollado por Hanawalt en 1938, se basa en la comparación del distancia interplanar ( $d$ ) y las intensidades ( $I$ ) de los tres picos más intensos de un perfil de difracción con una base de datos (patrones de difracción), identificando así la fase correspondiente a esta relación [23]. Hanawalt redujo los patrones experimentales a tablas de distancia interplanar e intensidades relativas; estas tablas fueron publicadas para 1,000 sustancias químicas e inició el camino para los Archivos de Difracción en Polvo (Powder Diffraction File –PDF). Actualmente existen diversos programas computacionales, comerciales y gratuitos, que utilizan la base de datos PDF para la identificación de materiales, desarrollados en base al método de Hanawalt.

## 3.2 REFINAMIENTO ESTRUCTURAL

### 3.2.1 Método de Rietveld.

El desarrollo del método computacional de refinamiento estructural para técnicas de difracción de polvo fue realizado por Hugo M. Rietveld, debido a la dificultad de obtener monocristales y con el propósito de determinar la estructura cristalina de los materiales. Al inicio este método se usaba para datos de difracción de neutrones, posteriormente fue expandido para el caso de rayos X [24].

El Método de Rietveld o Refinamiento Rietveld es un ajuste de mínimos cuadrados, donde se minimiza la función residuo dada por [24]:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (25)$$

donde

$$w_i = \frac{1}{y_i}$$

$y_{ci}$  : intensidad calculada

$y_i$  : intensidad observada

En el Método de Rietveld, el ajuste de mínimos cuadrados se lleva a cabo hasta obtener el mejor ajuste entre el patrón de difracción experimental y el patrón calculado, basado en el refinamiento simultáneo del modelo de la estructura cristalina, efectos ópticos de difracción, factores instrumentales, y otros. Es importante resaltar que el Método de Rietveld es un método de refinamiento estructural, por lo cual se necesita tanto de un patrón de difracción experimental y uno calculado que se modela teniendo en cuenta las consideraciones que referimos seguidamente:

➤ **La intensidad calculada o teórica es determinada por:**

$$y_{ci} = y_{bi} + S \sum_i s_i \sum_{hkl} LPA m_{hkl} T_{hkl} |F_{hkl}|^2 P(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) \quad (26)$$

donde

$y_{bi}$	: background
$S, s_i$	: factor de escala y factor de fracción de fase, respectivamente
$L, P, A$	: factor de Lorentz, polarización y absorción, respectivamente
$m_{hkl}$	: factor de multiplicidad
$T_{hkl}$	: factor de orientación preferencial
$ F_{hkl} $	: factor de estructura
$P(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$	: función de la forma del pico

➤ **Modelamiento del background**

Para el modelamiento del background se utiliza normalmente una función empírica; comúnmente se utilizan tres tipos de funciones [23]:

La primera es el Polinomio de Chebyshev de primer tipo, el cual tiene la forma:

$$y_b = \sum_{j=1}^N B_j T_{j-1}(x) \quad (27)$$

donde  $N$  y  $B_j$  son coeficientes refinables,  $T_{j-1}(x)$  es el polinomio de Chebyshev de orden  $j-1$ .

El segundo tipo es una función de serie Fourier de cosenos dada por:

$$y_b = B_1 + \sum_{j=2}^N B_j \cos[x(j-1)] \quad (28)$$

Dependiendo del programa computacional que se utilice para el refinamiento Rietveld,  $x$  puede ser  $2\theta$  grados, o puede estar expresado en radianes u otras unidades.

El tercer tipo es un polinomio en  $2\theta$ :

$$y_b = \sum_{m=0}^{11} B_m \left( \frac{2\theta}{BKPOS} - 1 \right)^m \quad (29)$$

donde  $BKPOS$  es el valor del punto inicial del background.

#### ➤ Función de la forma del pico

Esta función modela los efectos instrumentales, característica de la muestra (absorción o transparencia), desplazamiento y ensanchamiento propio de la muestra (tamaño de grano o efecto de micro-deformaciones). Esta función puede ser de tipo Gaussiana, Lorentziana, pseudo-Voigt, Pearson VII y modificaciones como pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hasting (Fig.14) [25]. El ancho de pico a media altura (FWHM) se modela a partir de la relación:

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (30)$$

siendo  $U$ ,  $V$  y  $W$  parámetros refinables.

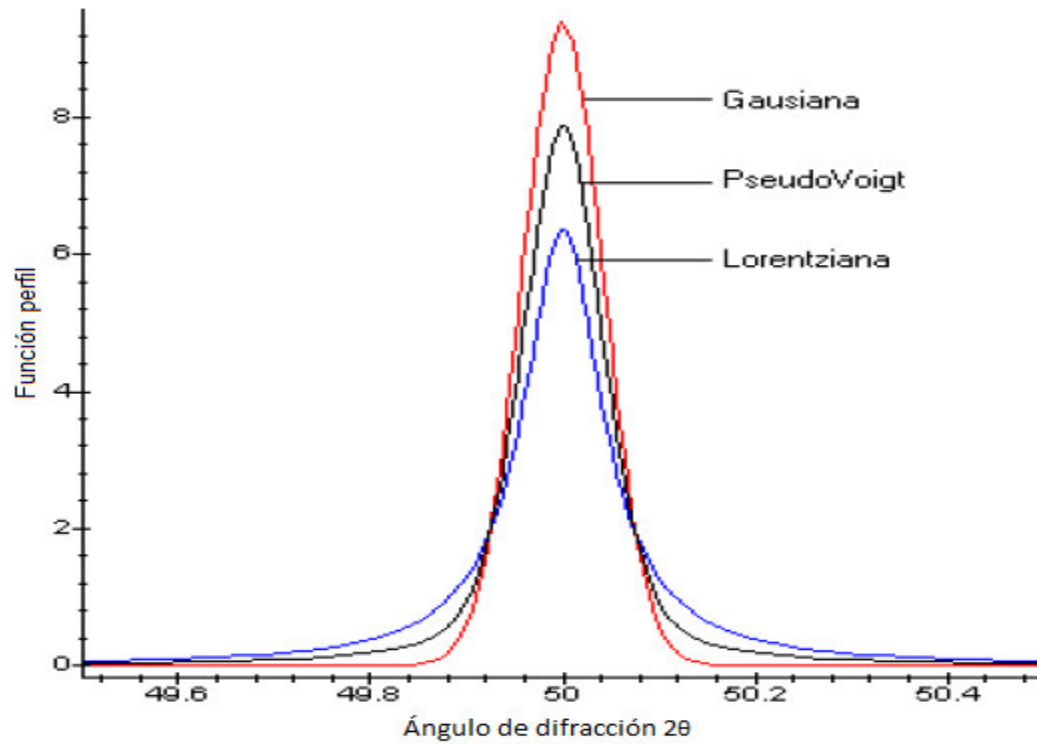


Figura 14. Funciones para modelar los picos de difracción.

### 3.2.2 Criterios estadísticos de calidad de refinamiento

En el modelamiento por el Método de Rietveld, los parámetros refinables son ajustados hasta que el residuo sea minimizado. Algunos criterios estadísticos que se toman en cuenta son los siguientes [24]:

$$R_p = \frac{\sum_i y_i - y_{ci}}{\sum_i y_i} \quad (31)$$

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_i)^2} \right]^{1/2} \quad (32)$$

$$R_e = \left[ \frac{N_{obs} - N_{par}}{\sum_i w_i (y_i)^2} \right]^{1/2} \quad (33)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{N_{obs} - N_{par}} = \left( \frac{R_{wp}}{R_e} \right)^2 \quad (34)$$

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2[y_i]} \quad (35)$$

donde

- $R_p$  : factor residual o confiabilidad del perfil
- $R_{wp}$  : factor residual ponderado del perfil
- $R_e$  : factor residual esperado del perfil
- $\chi^2$  : bondad de ajuste
- $N_{obs}$  : número de datos recolectados
- $N_{par}$  : número de parámetros a refinar
- $y_i$  : valor de la intensidad observada a un ángulo  $2\theta_i$
- $y_{ci}$  : valor de la intensidad calculada a un ángulo  $2\theta_i$
- $w_i$  : peso
- $\sigma[y_i]$  : incertidumbre estándar para  $y_i$

La bondad de ajuste  $\chi^2$  es la razón de  $R_{wp}$  y  $R_e$ , por lo que, si se considera un modelo ideal, el valor de  $\chi^2$  tiende a 1, lo cual representa el mejor ajuste. Para casos reales, los valores de  $\chi^2$  cercanos a 1 no garantizan que el modelo sea correcto. Para difracción de rayos X de polvo, valores menores a 1 indicarían que la incertidumbre estándar está sobreestimada. Cuando el valor de  $\chi^2$  es mucho mayor a 1, puede deberse a los siguientes casos: que el modelo es correcto, pero la incertidumbre estándar está sobreestimada; que el modelo está incompleto porque hay efectos sistemáticos en la data que no son expresados en el modelo; o que el modelo es incorrecto [26].

## **CAPITULO IV**

### **PROCESO EXPERIMENTAL**

## 4.1 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

### 4.1.1 Muestreo

La investigación se enfoca en los murales del Palacio Norte 1. Resultados anteriores (Tabla I) muestran una correspondencia entre la composición mineralógica de los pigmentos (de diferentes colores) utilizados en los murales (pigmentos arqueológicos) y los encontrados en las canteras (pigmentos geológicos). Sin embargo, en estos últimos se identificó además sales, lo que fue atribuido a una contaminación externa, ya que estas muestras fueron recolectadas de vetas superficiales de la cantera (Fig. 15). Asumiendo esta hipótesis y como objetivo del presente trabajo, fue decidido analizar muestras de vetas a una mayor profundidad de la cantera. Las muestras fueron extraídas, clasificadas y catalogadas (Tabla II).



*Figura 15. Canteras cercanas al Palacio Norte del Complejo Tambo Colorado.*

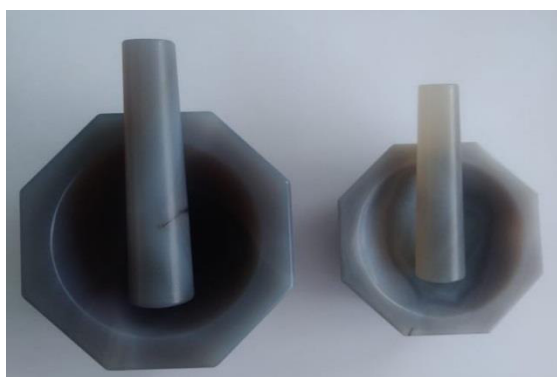
*Tabla II: Codificación de las muestras estudiadas en este trabajo.*

MUESTRA	M16	M17	M18	M19	M20
COLOR	Blanco	Gris	Amarillo	Gris brillante	Verde



### 4.1.2 Pulverizado y tamizado

Previamente a las medidas de difracción de rayos X, los pigmentos geológicos fueron pulverizados. El pulverizado fue realizado manualmente, utilizando morteros de ágata (Fig. 16). Luego de la pulverización, las muestras fueron tamizadas a malla de tamaño de grano de 400 mesh (37  $\mu\text{m}$ ). Seguidamente fueron almacenadas temporalmente en ambiente protegido de la humedad, hasta su medida por difracción (Fig. 17).



*Figura 16. Morteros de ágata.*



*Figura 17. Muestra etiquetada y almacenada.*

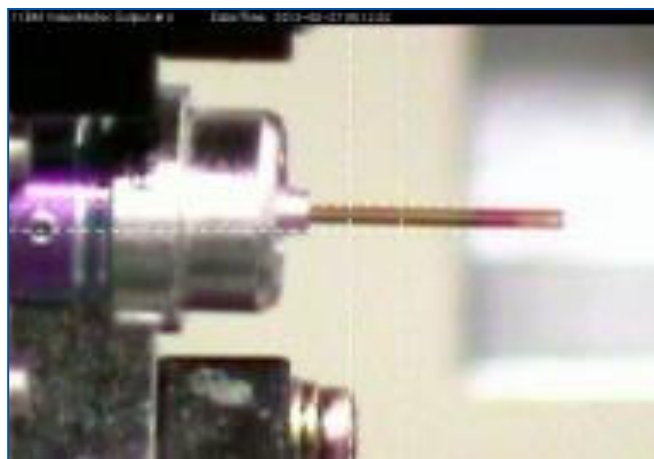
### 4.1.3 Medidas de difracción de rayos X sincrotrón

La determinación de las fases presentes en las muestras fue realizada por la técnica de difracción de rayos X sincrotrón (DRXS), según el método de polvo. Las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente, usando la línea de luz 11-BM del Advanced Photon Source (APS), del Argonne National Laboratory (Fig.18), con longitud de onda incidente de 0.414176 Å. Cada muestra en polvo fue depositada

en capilares de poliamida de 0.8 mm, los cuales fueron girados a 10Hz durante la colecta de datos (Fig.19). Los datos fueron colectados a través de doce cristales analizadores de Si (111) de la línea de luz, junto a doce centelladores Oxford-Danfysik LaCl<sub>3</sub>, que se escanearon en un rango  $2\theta$  de 0.8 a 20 grados, con paso angular de  $0.001^\circ$  y 0.1 segundo por paso [27].



*Figura 18. Advanced Photon Source of Argonne National Laboratory.*



*Figura 19. Capilar de poliamida utilizado para la medición de DRXS.*

Por razones de disponibilidad y para efectos de análisis comparativo, medidas de DRXS también fueron realizadas en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) en Campinas-Brasil (Fig. 20-22), a través del proyecto “*Characterization of the wall polychromy of Tambo Colorado by synchrotron X-ray diffraction*”, presentado por el Laboratorio de Cristalografía de nuestra Facultad. Las medidas fueron realizadas en la estación XPD para análisis por difracción de rayos X de polvo.

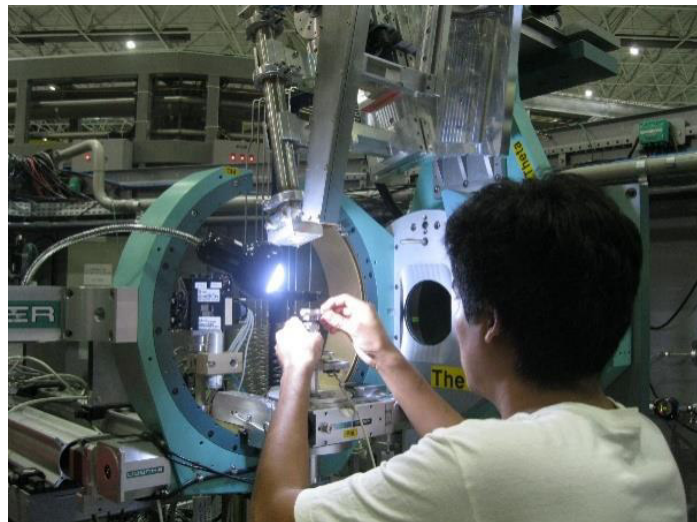


Figura 20. Frontis de las instalaciones de la fuente de luz del LNLS.



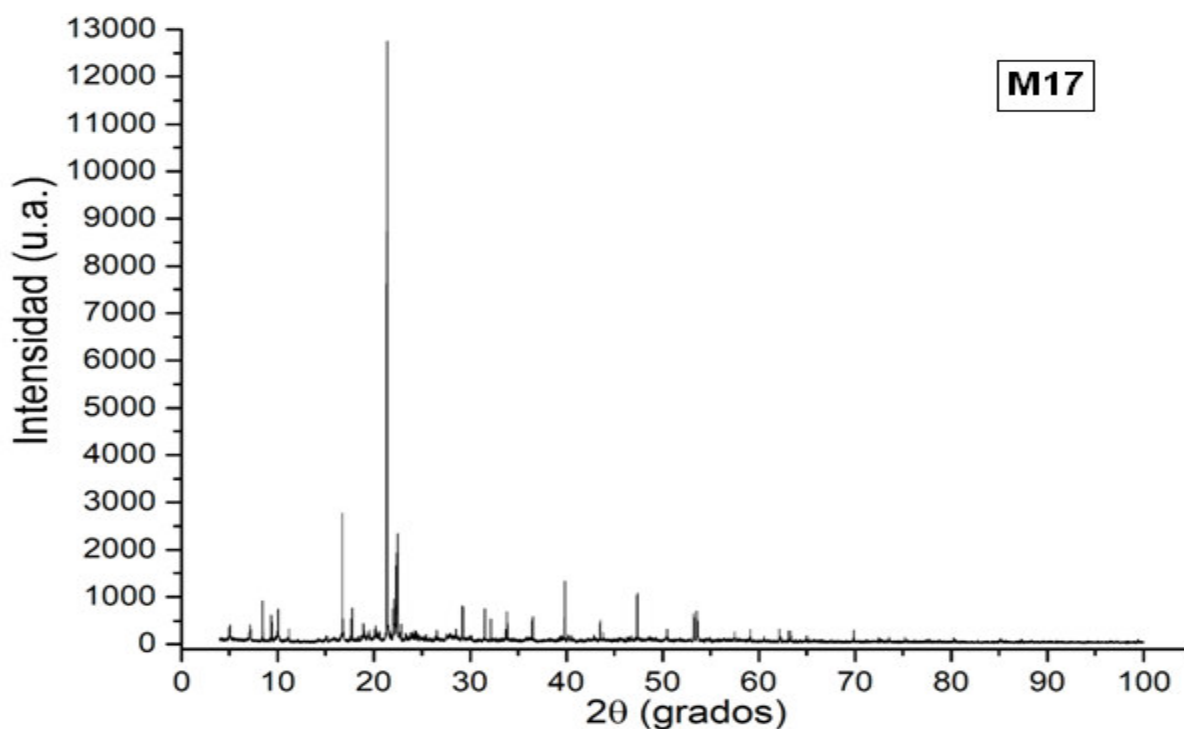


*Figura 21. Fuente de luz y estaciones experimentales del LNLS.*



*Figura 22. Proceso de calibración para medidas DRXS en la estación XPD del LNLS.*

En la Fig. 23 se muestra el difractograma de una de las muestras investigadas (M-17).



*Figura 23. Difractograma de la muestra M17 (Estación XPD del LNLS).*

Luego de un análisis comparativo respecto a la resolución de las medidas DRXS, se decidió desarrollar el análisis de la reflectividad (que presentamos en la siguiente sección) a partir de las medidas realizadas en la línea de luz 11-BM del Advanced Photon Source - Argonne National Laboratory, por su mejor resolución, en comparación con las obtenidas en la Estación XPD del LNLS.

## 4.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.2.1 Identificación de las muestras

Las fases mineralógicas de las muestras fueron identificadas como fue descrito en la sección (3.1), obteniéndose como resultado arcillas y otros minerales. En la Fig. 24 presentamos los resultados para la muestra M20, donde se ha señalado los picos más intensos de cada fase identificada. En la Fig. 25 presentamos los difractogramas de todas las muestras investigadas [28].

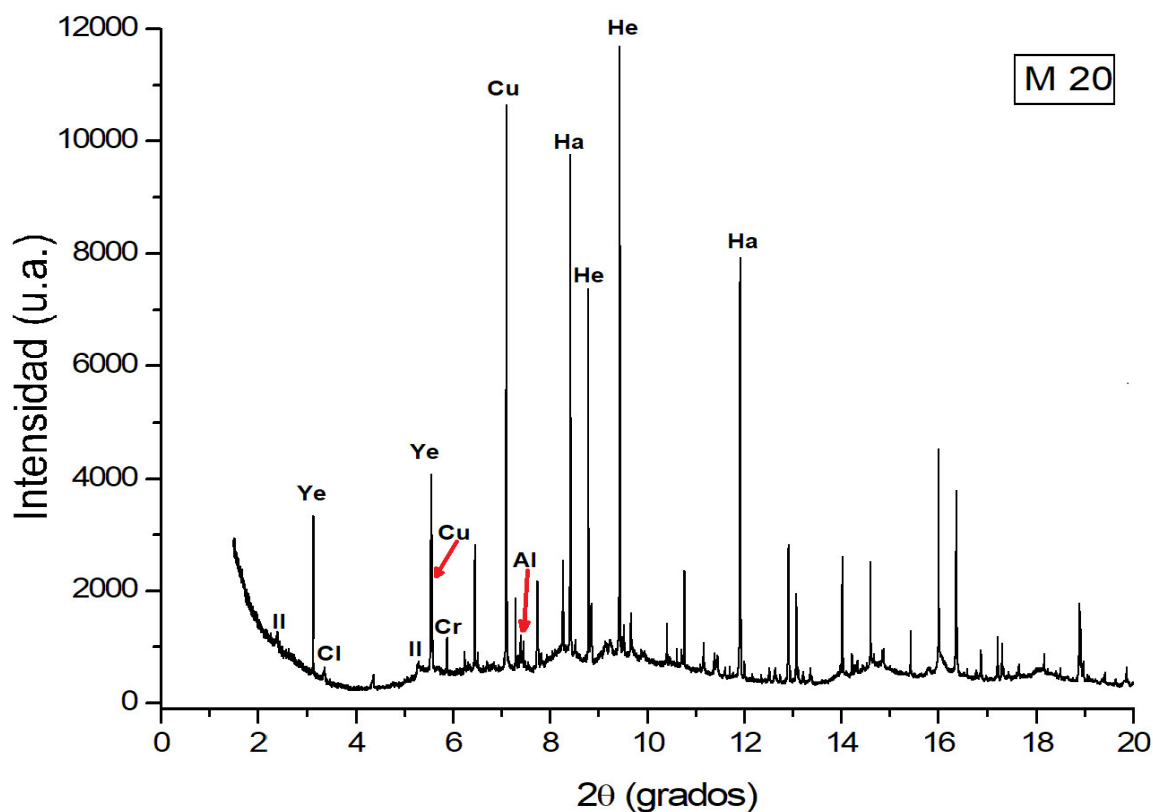


Figura 24. Identificación de las fases mineralógicas en la muestra M20. (Cu: Cuarzo; Ye: Yeso; He: Hematita; Ha: Halita; Cr: Cristobalita, Al: Albita; II: Illita; Cl: Clorita).

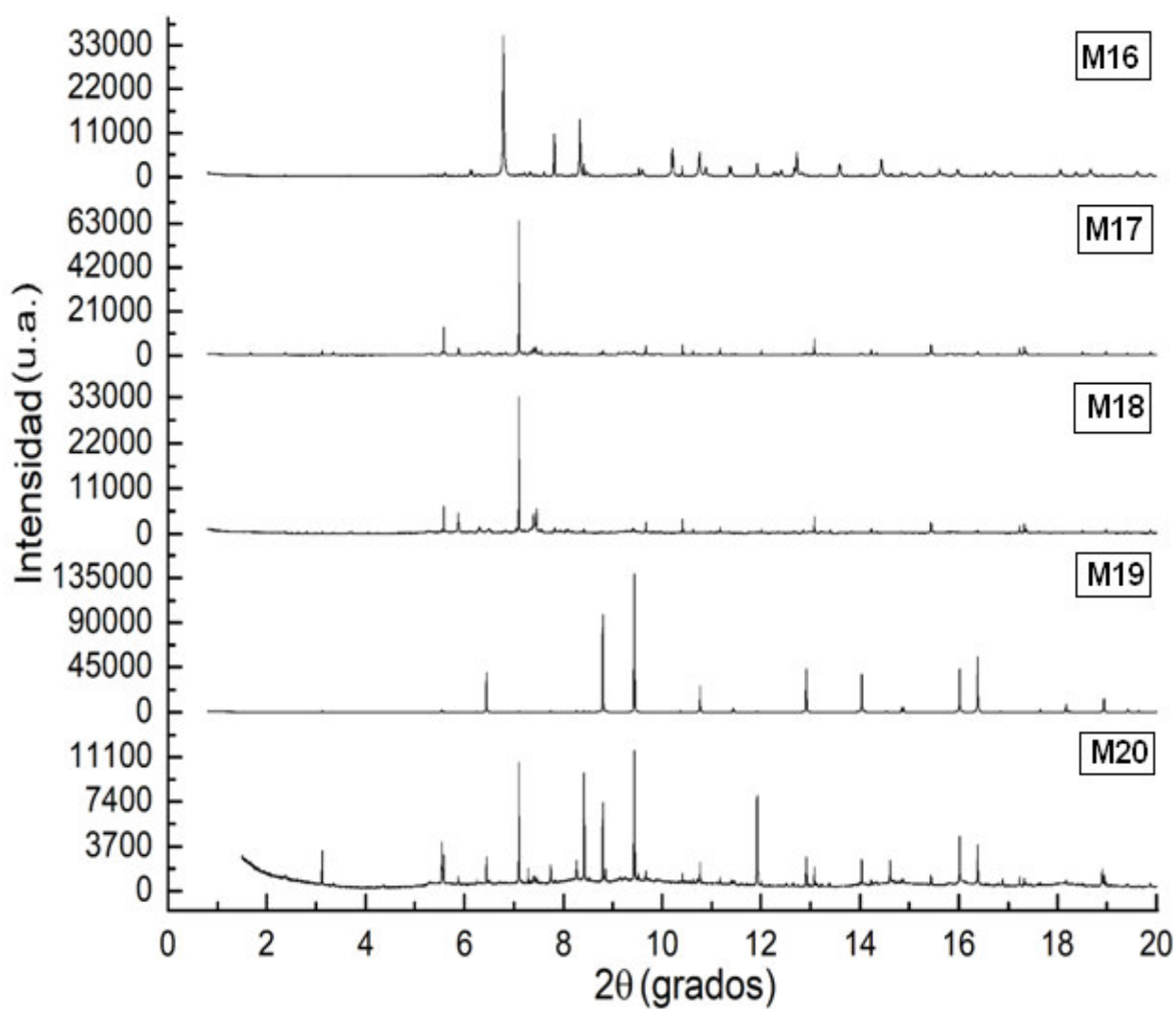


Figura 25. Difractogramas de las muestras M16, M17, M18, M19, M20.

En la Tabla III se presenta el detalle de la identificación para todas las muestras, incluyendo el código PDF correspondiente a cada fase mineralógica.

*Tabla III*

*Fases mineralógicas identificadas en las muestras estudiadas, incluyendo los códigos PDF.*

<b>FASE MINERALÓGICA</b>	<b>MUESTRAS DE PIGMENTOS GEOLÓGICOS</b>				
	<b>M16</b> (Blanco)	<b>M17</b> (Gris)	<b>M18</b> (Amarillo)	<b>M19</b> (Gris brillante)	<b>M20</b> (Verde)
Calcita	72-1937		86-2334		
Anhidrita	70-909				
Halita	75-306		75-306	75-306	75-306
Ortoclasa	31-966	75-1592	86-439		
Hematita	87-1164	87-1166		87-1166	87-1164
Albita	9-466	9-466	89-6423		76-898
Illita	70-3754	26-911	70-3754		70-3754
Cuarzo		86-1630	79-1910	79-1910	79-1910
Cristobalita		39-1425	39-1425		39-1425
Anortita		85-1660	41-1486		
Yeso		74-1433	70-982	74-1433	70-982
Clorita		13-3	13-3		13-3

La identificación de estas fases mineralógicas fue confirmada por refinamiento Rietveld, cuyos resultados presentamos en la sección (4.3.2). Información de los parámetros estructurales de cada fase es mostrada en la sección Anexo.



### 4.2.2 Refinamiento estructural por el método de Rietveld

El refinamiento Rietveld de los parámetros estructurales de cada fase mineralógica se realizó con el programa TOPAS [29, 30]. Para el modelamiento de la forma del pico se aplicó la función Pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings (PV-TCHZ). A continuación se presenta resumidamente el procedimiento seguido en este trabajo para el refinamiento de los parámetros.

#### Procedimiento de refinamiento

1. Desde el programa importamos el archivo de la medida de difracción.
2. Seguidamente ingresamos los datos instrumentales de la medida y las condiciones de refinamiento que afectan a todo el perfil de difracción calculado, como mostramos a continuación.
  - Ingresar los datos instrumentales (como la longitud de onda de la radiación utilizada) en el ítem Emission Profile. Para nuestro caso se utilizó radiación sincrotrón (monocromática), con longitud de onda 0.414176 Å (Fig. 26).

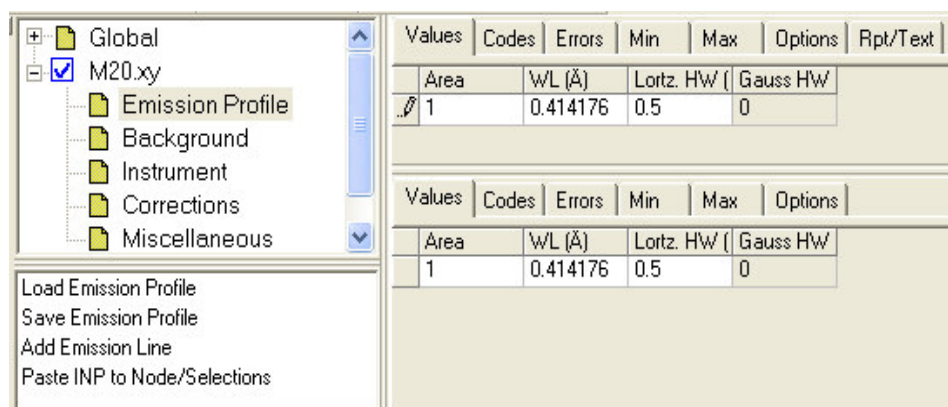


Figura 26. Interface del programa TOPAS.

- Refinamos el Background, ajustando el polinomio al orden correspondiente (Fig. 27).

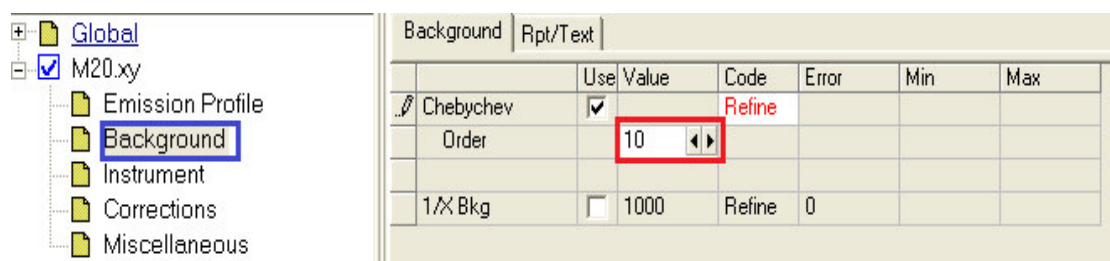


Figura 27. Ajustando el orden del polinomio del background.

- Aplicamos algunas correcciones básicas para un mejor ajuste, como el “Zero error” y la corrección del factor de Lorentz-Polarización (LP factor). Para el caso de radiación polarizada (como sincrotrón), el valor de corrección es 90 [29] (Fig. 28).

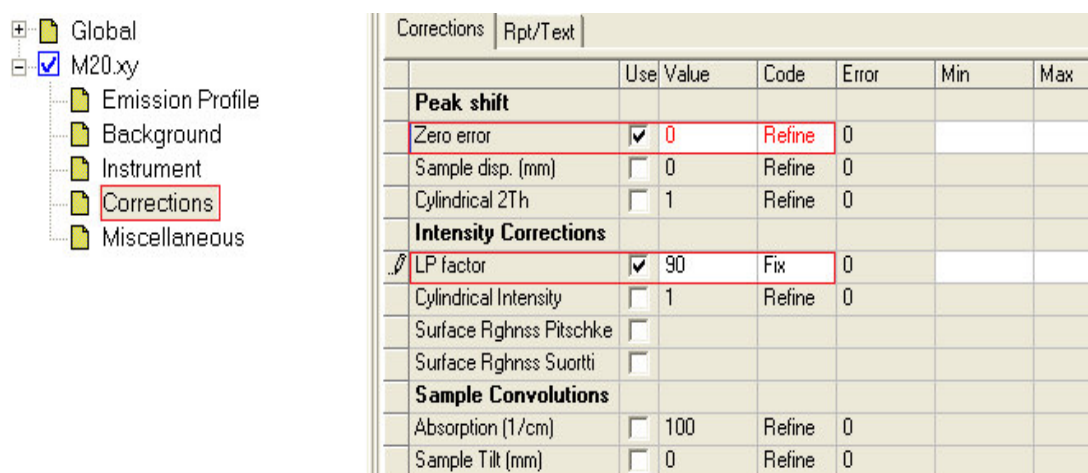


Figura 28. Correcciones para el factor LP.

- En Miscellaneous, ingresamos el paso de la medida experimental en Calc. Step; para nuestro caso es  $0.001^\circ (2\theta)$  (Fig. 29).

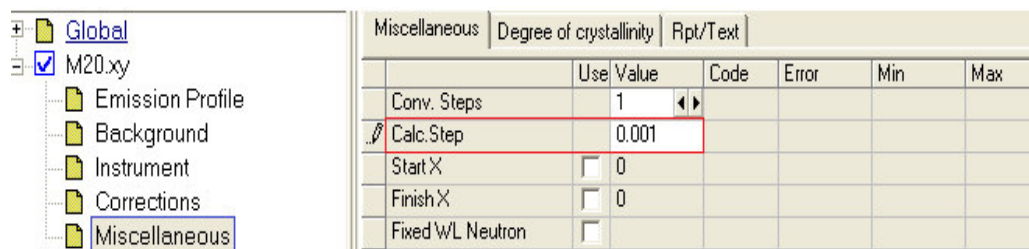


Figura 29. Ítem Miscellaneous para indicar el paso angular de la medida.

Luego de haber ingresado todos los datos anteriores, se importa o prepara las fichas de formato **.str** de las fases identificadas. Cada ficha contiene el modelo estructural de cada fase, de acuerdo a los resultados de la identificación.

Como ejemplo, tomemos el caso del cuarzo. Iniciamos el refinamiento con los parámetros de la función de forma de pico (Fig. 30). Los valores iniciales correspondientes a los parámetros (u, v, w, z, x, y) de la función PV\_TCHZ son datos instrumentales de la medida experimental.

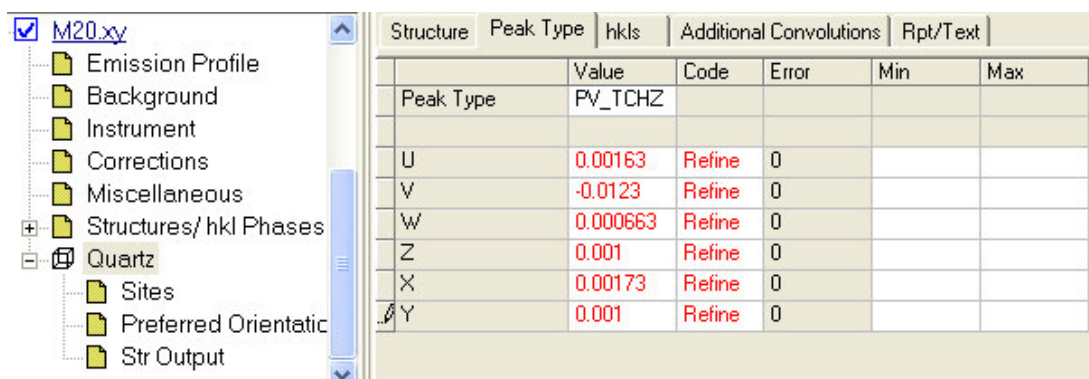
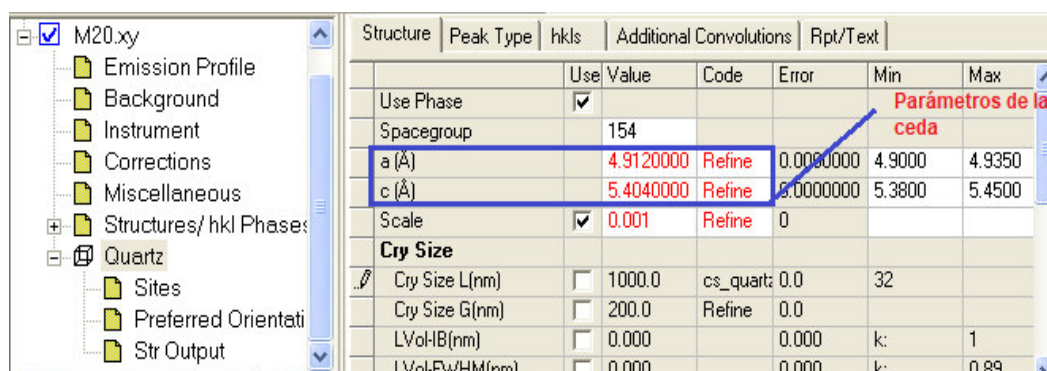


Figura 30. Refinamiento de los parámetros de la función PV\_TCHZ para la fase de cuarzo.

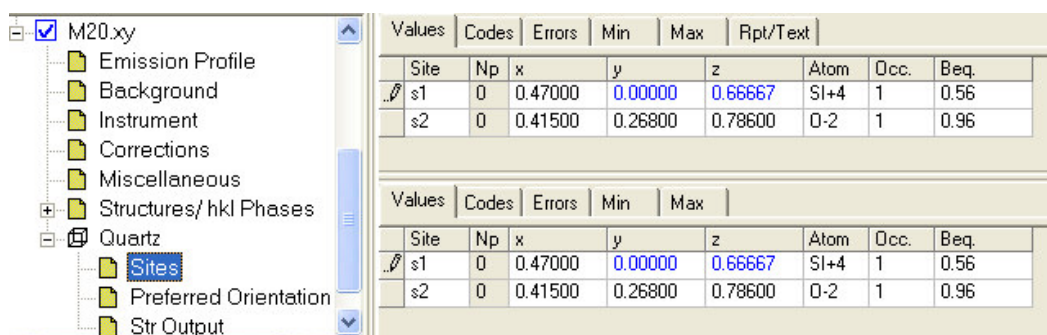
De ser necesario, seguidamente se refinará los parámetros de la celda unitaria (Fig. 31).



Structure	Peak Type	hkl	Additional	Convolutions	Rpt/Text
Use Phase	<input checked="" type="checkbox"/>				
Spacegroup		154			
a (Å)		4.9120000	Refine	0.0000000	4.9000 4.9350
c (Å)		5.4040000	Refine	0.0000000	5.3800 5.4500
Scale	<input checked="" type="checkbox"/>	0.001	Refine	0	
<b>Cry Size</b>					
Cry Size L(nm)	<input type="checkbox"/>	1000.0	cs_quartz: 0.0	32	
Cry Size G(nm)	<input type="checkbox"/>	200.0	Refine	0.0	
LVol-HB(nm)	<input type="checkbox"/>	0.000		0.000	k: 1
LVol-FwHM(nm)	<input type="checkbox"/>	0.000		0.000	k: 0.89

Figura 31. Refinamiento de los parámetros de la celda unitaria.

El refinamiento de las posiciones atómicas puede producir cambios drásticos en la intensidad de las reflexiones, por lo que su aplicación debe estar suficientemente justificada. En el presente trabajo estos parámetros no fueron refinados (Fig. 32).



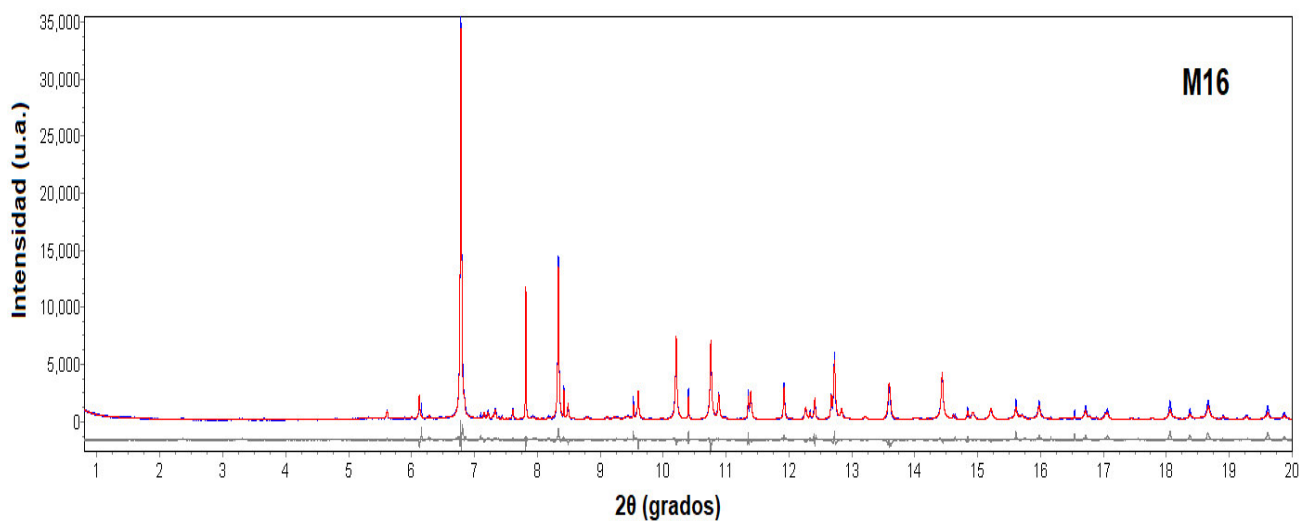
Values	Codes	Errors	Min	Max	Rpt/Text
Site	Np	x	y	z	Atom Occ. Beq.
s1	0	0.47000	0.00000	0.66667	Si+4 1 0.56
s2	0	0.41500	0.26800	0.78600	O-2 1 0.96

Figura 32. Posiciones atómicas del cuarzo.

El procedimiento descrito es aplicado para cada fase y para cada medida. En la siguiente sección se presenta los resultados del refinamiento para todas las muestras investigadas.

### 4.2.3 Resultados del refinamiento Rietveld

En la Fig. 33 presentamos los resultados del refinamiento para la muestra M16, obtenidos de acuerdo al procedimiento descrito anteriormente. En color azul se muestra el perfil de difracción experimental, en rojo el perfil de difracción teórico o modelado y en gris la desviación que existe entre ambos.



*Figura 33. Refinamiento Rietveld para la muestra M16.*

En la Fig. 34 presentamos los resultados del refinamiento para las muestras M17 y M18; en la Fig. 35 los correspondientes a las muestras M19 y M20.

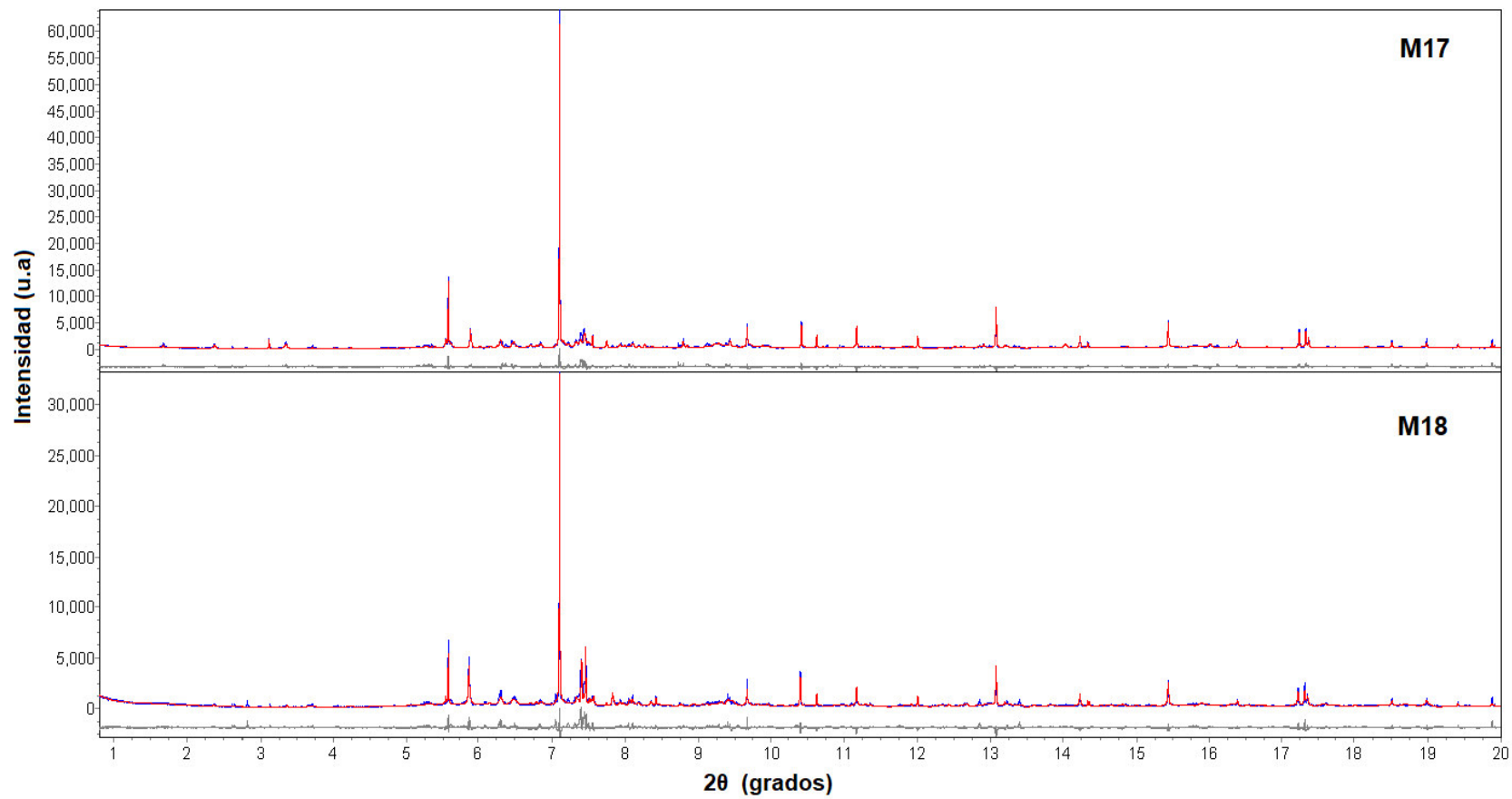
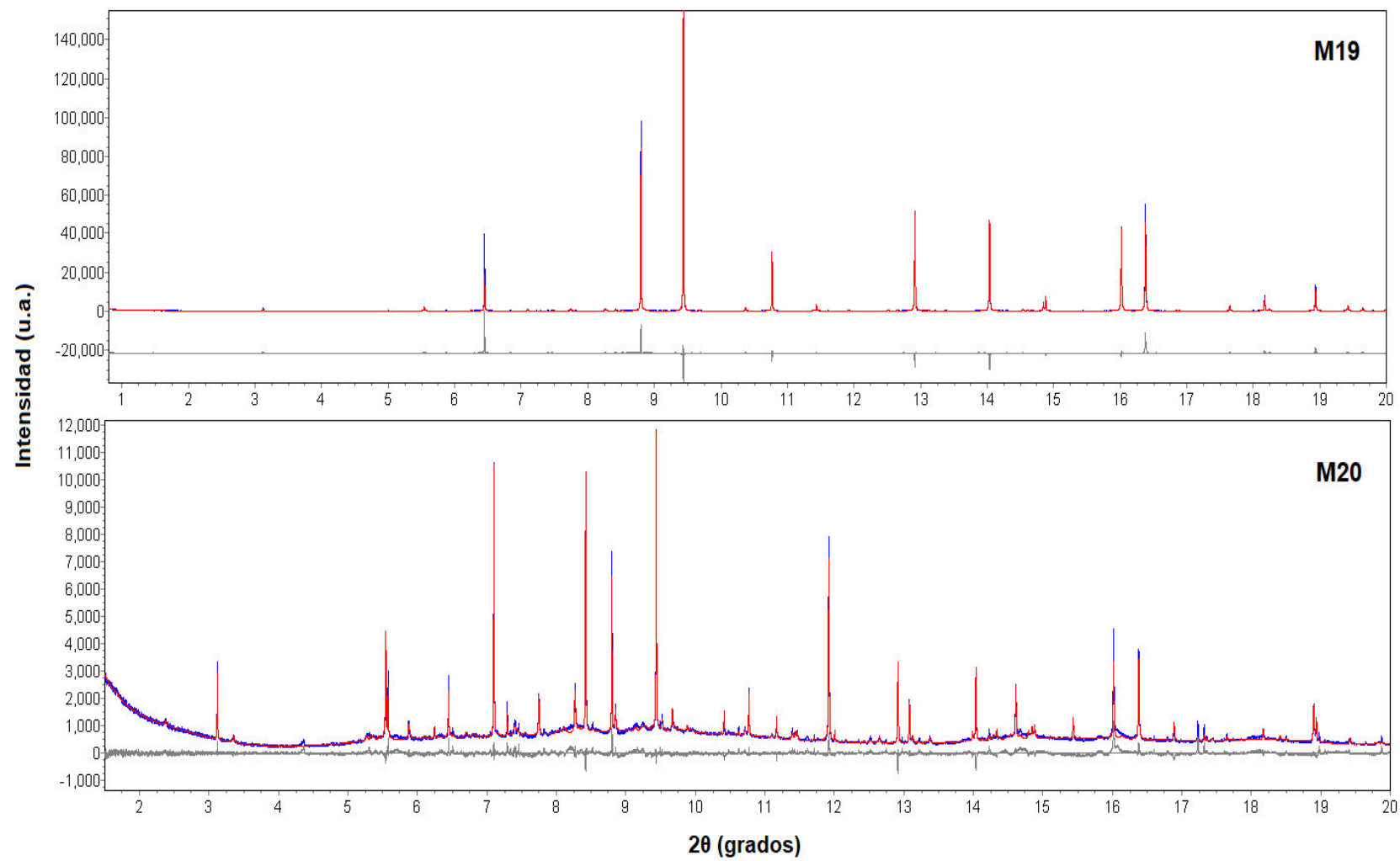


Figura 34. Refinamiento Rietveld para las muestra M17 y M18.



*Figura 35. Refinamiento Rietveld para las muestra M19 y M20.*

En la Tabla IV mostramos los resultados cuantitativos correspondientes al porcentaje en peso de cada fase, para cada una de las muestras investigadas. La Tabla V presenta los valores de ajuste R obtenidos en el refinamiento.

*Tabla IV*

*Porcentaje en peso de las fases presentes en los pigmentos geológicos.*

<b>FASE MINERALÓGICA</b>	<b>PORCENTAJE EN PESO</b>				
	<b>M16 (Blanco)</b>	<b>M17 (Gris)</b>	<b>M18 (Amarillo)</b>	<b>M19 (Gris brillante)</b>	<b>M20 (Verde)</b>
Calcita	12.87		2.77		
Anhidrita	78.92				
Halita	1.24		0.40	0.24	10.04
Ortoclasa	2.97	17.07	8.86		
Hematita	0.55	0.93		88.05	9.58
Albita	0.45	24.12	5.73		13.19
Illita	2.99	4.56	3.00		5.92
Cuarzo		29.73	34.19	1.00	29.27
Cristobalita		1.63	18.90		0.75
Anortita		0.51	16.82		
Yeso		4.52	0.57	10.70	18.57
Clorita		16.93	8.76		12.69



*Tabla V**Índices R de refinamiento.*

<b>MUESTRAS</b>	<b>R<sub>wp</sub></b>	<b>R<sub>p</sub></b>	<b>R<sub>e</sub></b>
M16	14.28	10.36	4.64
M17	17.58	13.64	4.41
M18	17.97	13.51	4.72
M19	16.51	12.96	4.31
M20	8.58	6.27	3.83

En la Tabla VI, presentamos un cuadro comparativo de los resultados cualitativos y cuantitativos de la composición de los pigmentos de color amarillo de mural y de cantera.

**Tabla VI:** Cuadro comparativo del porcentaje en peso de las fases presentes en los pigmentos de color amarillo de cantera y de mural.

FASE MINERALÓGICA	MUESTRA DE CANTERA A MAYOR PROFUNDIDAD (en este trabajo)	MUESTRA DE SUPERFICIE DE CANTERA *	MUESTRA DEMURAL *
	M18	M-3	M-11
Cuarzo	34.19	81.86	34.76
Cristobalita	18.90		
Calcita	2.77		
Halita	0.40	0.81	
Ortoclasea	8.86		
Albita	5.73		19.80
Anortita	16.82		25.71
Yeso	0.57	2.74	9.70
Clorita	8.76		0.89
Illita	3.00	7.63	5.51
Jarosita		6.95	3.63

(\*) Datos de la Tabla I correspondientes a estudio anterior.

Similarmente, en la Tabla VII presentamos un cuadro comparativo para el caso de los pigmentos de color blanco.

**Tabla VII:** Cuadro comparativo del porcentaje en peso de las fases presentes en los pigmentos de color blanco de cantera y de mural.

FASE MINERALÓGICA	MUESTRA DE CANTERA A MAYOR PROFUNDIDAD (en este trabajo)	MUESTRA DE SUPERFICIE DE CANTERA*	MUESTRA DE MURAL*
	M-16	M-4	M-12
Calcita	12.87		
Anhidrita	78.92		
Halita	1.24	26.20	
Ortoclasa	2.97		
Hematita	0.55		
Albita	0.45		21.24
Illita	2.99	6.53	7.20
Cuarzo		36.93	37.04
Anortita		22.06	14.31
Yeso		3.31	11.10
Clorita		0.60	2.06
Jarosita		4.38	7.05

(\*) Datos de la Tabla I correspondientes a estudio anterior.

Analizando la procedencia de los pigmentos de mural, observamos en la Tabla VI que el pigmento amarillo de cantera M-18 presenta similar composición que el pigmento de mural M-11; esto indicaría que este último procedería de la cantera investigada, confirmando resultados anteriores. Para el caso del pigmento blanco de cantera M-16 (Tabla VII), la composición de este pigmento es diferente a la del pigmento de mural M-12, lo que induce a concluir que este último no provendría de esta veta, pero sí de vetas más superficiales, como sugiere la muestra M-4.

Analizando la posible contaminación por sales, los pigmentos amarillo y blanco presentan fase de halita en mucho menor porcentaje (0.40% y 1.24%, respectivamente), en comparación con los porcentajes de los pigmentos extraídos de capas superficiales de la misma cantera (0.81% y 26.20%, respectivamente). Esto reforzaría la hipótesis de que la halita se encuentra en mayor porcentaje en la parte superficial de la cantera como contaminante externo.

## **CAPÍTULO V**

## **CONCLUSIONES**

De la evaluación de los resultados al culminar el presente trabajo, podemos establecer las siguientes conclusiones:

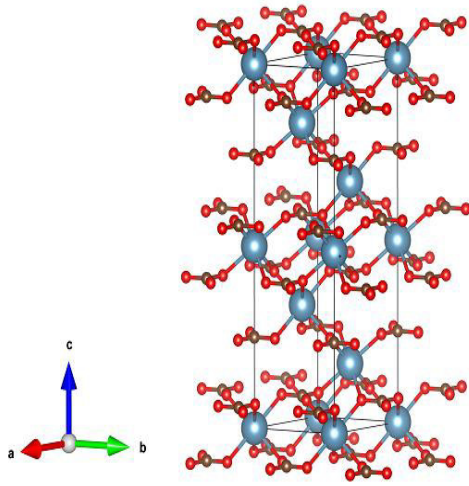
- Fueron investigadas muestras geológicas de pigmentos amarillo, blanco, gris, verde y gris brillante, recolectadas de vetas más profundas de la cantera próxima al sitio Tambo Colorado. El análisis cualitativo reportó la presencia de cuarzo, albita, anortita, anhidrita, calcita, illita, cristobalita, hematita, ortoclasa, yeso y clorita en las muestras.
- La composición mineralógica del pigmento amarillo de cantera muestra correspondencia con el pigmento amarillo de mural; esto indicaría que este último procedería de la cantera investigada.
- El pigmento blanco de mural provendría de capas superficiales de la cantera investigada.
- Los pigmentos blanco y amarillo extraídos de vetas más profundas contienen halita en menor porcentaje que los extraídos de capas superficiales. Esto confirmaría que la presencia de halita en las muestras se debería a contaminación exterior, cuya proporción es menor en capas más profundas de la cantera, confirmando la hipótesis de trabajo.
- Por los resultados obtenidos, se puede concluir que los objetivos de la investigación sobre la determinación de la composición y procedencia de los pigmentos han sido alcanzados y la hipótesis de trabajo ha sido confirmada.
- Respecto a la metodología utilizada, cabe destacar que para estudios arqueométricos por difracción de rayos X de muestras en polvo, el empleo de la radiación sincrotrón resulta más eficaz que la que usa radiación convencional, no sólo por la calidad superior de la radiación sino también porque se requiere menor cantidad de muestra para el análisis, aspecto importantísimo en estudios arqueológicos.

## ANEXO

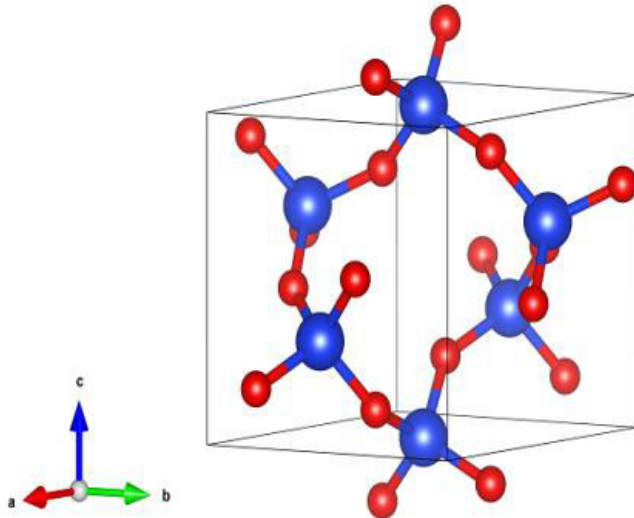
### I. ESTRUCTURA CRISTALINA DE LAS FASES IDENTIFICADAS.

La visualización de los modelos estructurales fue realizada con el programa libre VESTA [Copyright (C) 2006-2019, Koichi Momma and Fujio Izumi].

American Mineralogist Cristal Structure Database						
<a href="http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php">http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php</a>						
Mineral			Calcita			
Fórmula química			CaCO <sub>3</sub>			
Grupo espacial			R-3c (n° 167)			
Sistema cristalino			Trigonal			
Parámetros de la celda unidad			a: 4.988 Å b:17.068 Å			
Posiciones atómicas						
N°	átomo		x	y	z	Ocupancia
1	Ca		0.000	0.000	0.000	1.000
2	C		0.000	0.000	0.25	1.000
3	O		0.257	0.000	0.25	1.000

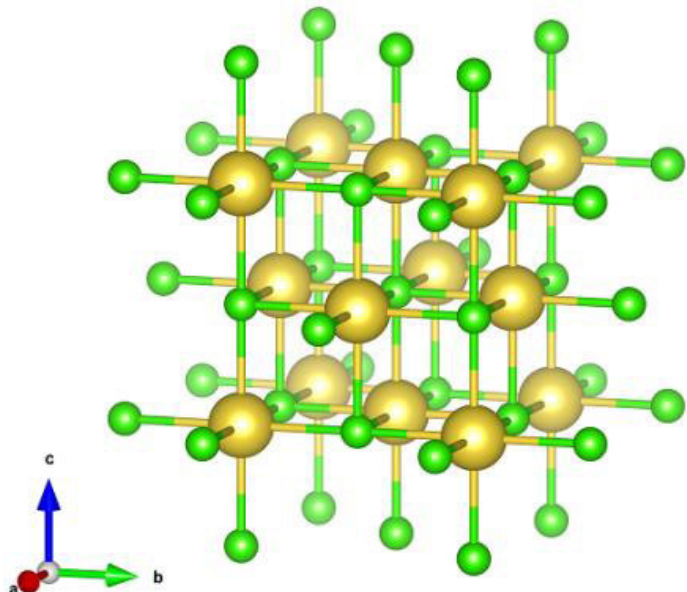


American Mineralogist Cristal Structure Database						
<a href="http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php">http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php</a>						
Mineral			Cuarzo			
Fórmula química			SiO <sub>2</sub>			
Grupo espacial			P3221 (154)			
Sistema cristalino			Hexagonal			
Parámetros de la celda unidad			a: 4.913 Å c: 5.405 Å			
Posiciones atómicas						
Nº	átomo		x	y	z	Ocupancia
1	Si		0.4700	0.0000	0.66667	1.000
2	O		0.41460	0. 2678	0.78543	1.000

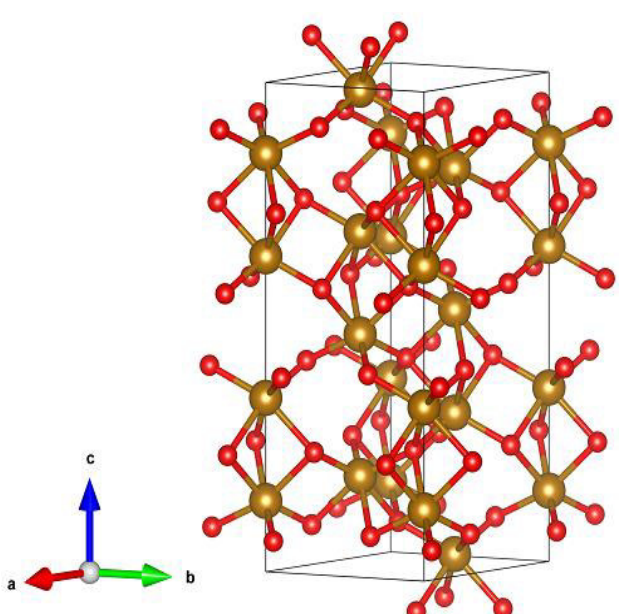




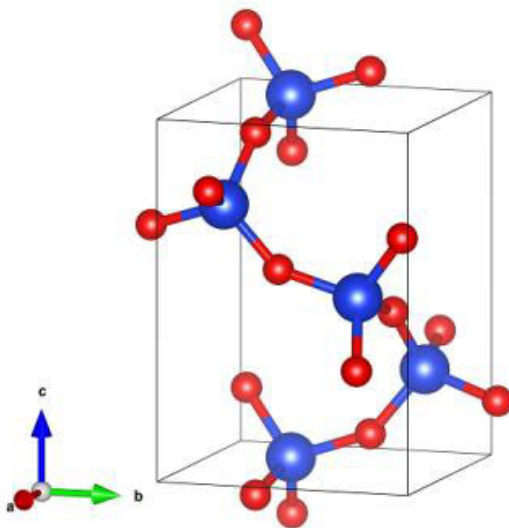
American Mineralogist Cristal Structure Database						
<a href="http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php">http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php</a>						
Mineral			Halita			
Fórmula química			NaCl			
Grupo espacial			Fm-3m			
Sistema cristalino			Cúbica			
Parámetros de la celda unidad			a: 5.640 Å			
Posiciones atómicas						
Nº	átomo		x	y	z	Ocupancia
1	Na		0.000	0.000	0.000	1.000
2	Cl		0.500	0.500	0.500	1.000



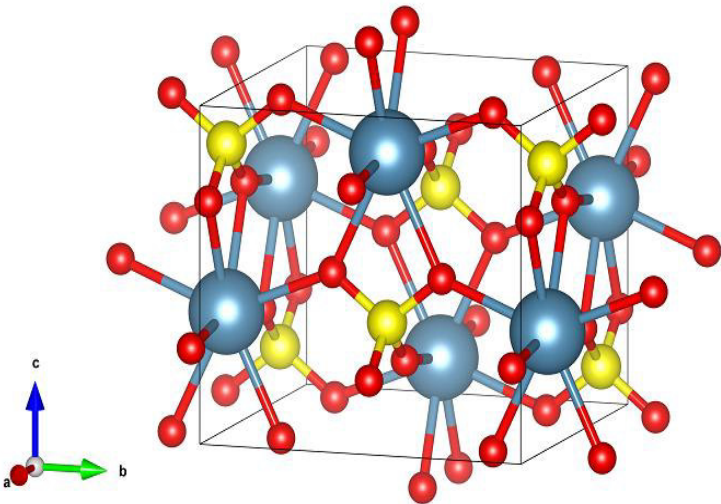
American Mineralogist Cristal Structure Database						
<a href="http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php">http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php</a>						
Mineral			Hematita			
Fórmula química			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
Grupo espacial			R-3c (167)			
Sistema cristalino			Trigonal			
Parámetros de la celda unidad			a: 5.0346 Å c: 13.747 Å			
Posiciones atómicas						
Nº	átomo		x	y	z	Ocupancia
1	Fe		0.0000	0.0000	0.3553	1.000
2	O		0.3056	0.0000	0.2500	1.000



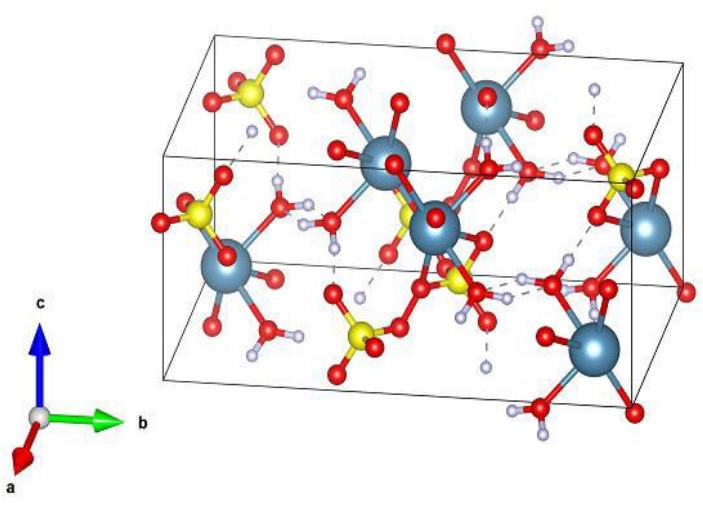
American Mineralogist Cristal Structure Database						
<a href="http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php">http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php</a>						
Mineral			Cristobalita			
Fórmula química			SiO <sub>2</sub>			
Grupo espacial			P41212 (92)			
Sistema cristalino			Tetragonal			
Parámetros de la celda unidad			a: 4.978 Å c: 6.948 Å			
Posiciones atómicas						
Nº	átomo		x	y	z	Ocupancia
1	Si		0.3000	0.3000	0.00000	1.000
2	O		0.2397	0.10324	0.17844	1.000



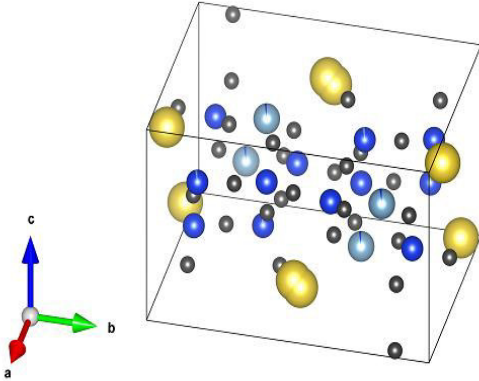
American Mineralogist Cristal Structure Database						
<a href="http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php">http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php</a>						
Mineral			Anhidrita			
Fórmula química			CaSO <sub>4</sub>			
Grupo espacial			Bmmb (63)			
Sistema cristalino			Ortorrómbico			
Parámetros de la celda unidad			a: 6.9933 Å b: 7.0017 Å c: 6.2411 Å			
Posiciones atómicas						
Nº	átomo		x	y	z	Ocupancia
1	Ca		0.7500	0.0000	0.3476	1.000
2	S		0.2500	0.0000	0.1555	1.000
3	O		0.2500	0.1699	0.0162	1.000
4	O		0.0819	0.0000	0.2975	1.000



American Mineralogist Cristal Structure Database						
<a href="http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php">http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php</a>						
<b>Mineral</b>				Yeso		
<b>Fórmula química</b>				Ca (SO <sub>4</sub> ) (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>		
<b>Grupo espacial</b>				I 2/a		
<b>Sistema cristalino</b>				Monoclínico		
<b>Parámetros de la celda unidad</b>				a: 5.6742 b: 15.1236 c: 6.5018	β: 118.495	
Nº	átomo		x	y	z	Ocupancia
1	Ca		0.5000	0.0798	0.2500	1.000
2	S		0.0000	0.0769	0.7500	1.000
3	O		0.9637	0.1329	0.5507	1.000
4	O		0.7575	0.0217	0.6644	1.000
5	O		0.3822	0.1822	0.4602	1.000
6	D		0.25341	0.1621	0.5066	1.000
7	D		0.4049	0.2445	0.49252	1.000

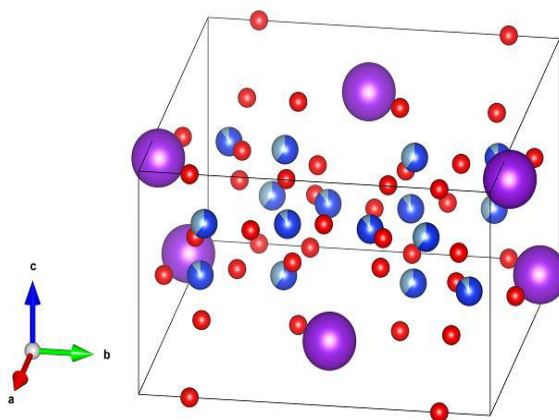
  


American Mineralogist Cristal Structure Database						
<a href="http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php">http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php</a>						
<b>Mineral</b>				Albita		
<b>Fórmula química</b>				Na (Al Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )		
<b>Grupo espacial</b>				C-1 (2)		
<b>Sistema cristalino</b>				Triclínico		
<b>Parámetros de la celda unidad</b>				a: 8.142 b: 12.785 c: 7.159	α: 94.19 β: 116.61 γ: 87.68	
Nº	átomo		x	y	z	Ocupancia
1	Na		0.27033	0.97800	0.16219	1.000
2	Na		0.26617	0.00103	0.12793	1.000
3	Al		0.00878	0.16864	0.20805	0.9700
4	Si		0.00878	0.16864	0.20805	0.0300
5	Si		0.00382	0.82064	0.23734	0.9650
6	Al		0.00382	0.82064	0.23734	0.0350
7	Si		0.69210	0.11040	0.31507	1.000
8	Si		0.68175	0.88189	0.36071	1.000
9	O		0.00481	0.12120	0.96610	1.000
10	O		0.59166	0.99766	0.27967	1.000
11	O		0.81285	0.11039	0.19124	1.000
12	O		0.82061	0.85121	0.25942	1.000
13	O		0.01348	0.30276	0.27023	1.000
14	O		0.02402	0.69390	0.22938	1.000
15	O		0.20765	0.10922	0.38898	1.000
16	O		0.18316	0.86825	0.43555	1.000

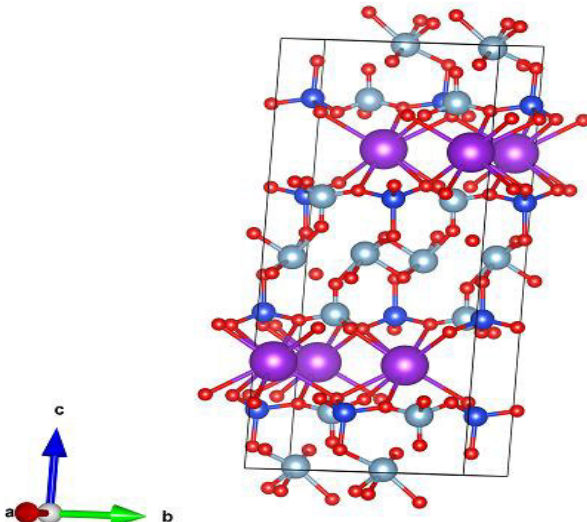
  


**American Mineralogist Cristal Structure Database**
<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>

<b>Mineral</b>				Ortoclase		
<b>Fórmula química</b>				K (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>8</sub>		
<b>Grupo espacial</b>				C 2/m (12)		
<b>Sistema cristalino</b>				Monoclínico		
<b>Parámetros de la celda unidad</b>				a: 8.554 b: 12.970 c: 7.207	β: 116.01	
Nº	átomo		x	y	z	Ocupancia
1	K		0.28350	0.0000	0.1369	1.000
2	Si		0.0094	0.18430	0.2247	0.6100
3	Al		0.0094	0.18430	0.2247	0.3900
4	Si		0.7079	0.1176	0.3443	0.8900
5	Al		0.7079	0.1176	0.3443	0.1100
6	O		0.0000	0.1448	0.0000	1.0000
7	O		0.6354	0.0000	0.28400	1.0000
8	O		0.8276	0.1448	0.2277	1.0000
9	O		0.0351	0.31160	0.2590	1.0000
10	O		0.18180	0.1254	0.4075	1.0000

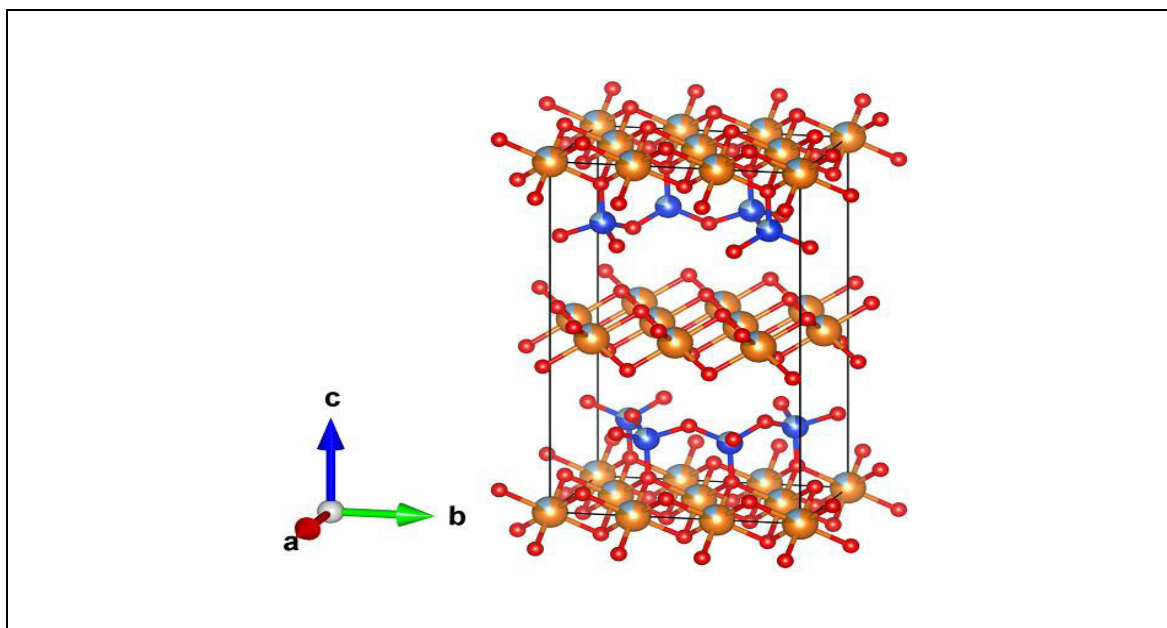


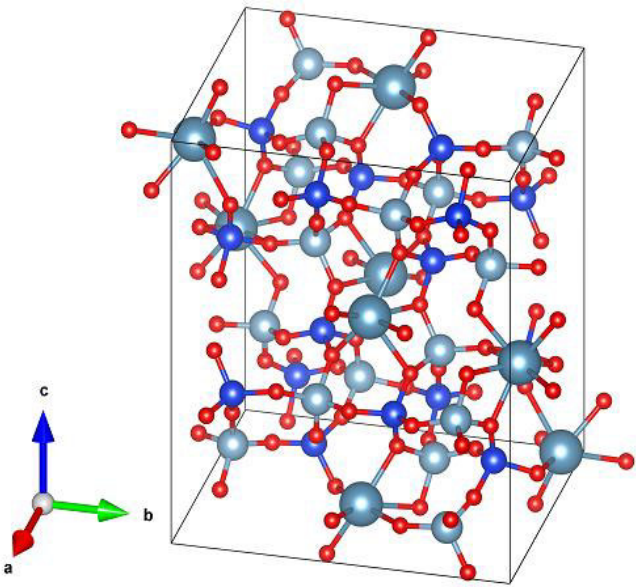
American Mineralogist Cristal Structure Database						
<a href="http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php">http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php</a>						
<b>Mineral</b>			Illita			
<b>Fórmula química</b>			K Al <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>12</sub>			
<b>Grupo espacial</b>			C 2/m (12)			
<b>Sistema cristalino</b>			Monoclínico			
<b>Parámetros de la celda unidad</b>			a: 5.2226		β: 95.665	
			b: 9.0183			
			c: 20.143			
Nº	átomo		x	y	z	Ocupancia
1	K		0.0000	0.09010	0.25000	1.0000
2	Al		0.4432	0.2635	0.1365	1.0000
3	Al		0.25860	0.08280	0.0068	1.0000
4	Si		0.48250	0.92970	0.13700	1.0000
5	O		0.46230	0.91940	0.05050	1.0000
6	O		0.38350	0.26650	0.06630	1.0000
7	O		0.42590	0.10390	0.15300	1.0000
8	O		0.22260	0.83680	0.16850	1.0000
9	O		0.27350	0.37220	0.16780	1.0000
10	O		0.40800	0.56710	0.04540	1.0000



American Mineralogist Cristal Structure Database						
<a href="http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php">http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php</a>						
<b>Mineral</b>				Clorita		
<b>Fórmula química</b>				(Mg, Fe) <sub>5</sub> (Al, Si) <sub>5</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>		
<b>Grupo espacial</b>				C 2/m (12)		
<b>Sistema cristalino</b>				Monoclínico		
<b>Parámetros de la celda unidad</b>				a: 5.3363 b: 9.240 c: 14.37	β: 96.93	
Nº	átomo		x	y	z	Ocupancia
1	Mg		0.0000	0.0000	0.0000	0.764
2	Fe		0.0000	0.0000	0.0000	0.085
3	Al		0.0000	0.0000	0.0000	0.151
4	Mg		0.0000	0.33269	0.0000	0.764
5	Fe		0.0000	0.33269	0.0000	0.085
6	Al		0.0000	0.33269	0.0000	0.151
7	Mg		0.0000	0.16654	0.0000	0.764
8	Fe		0.0000	0.16654	0.0000	0.85
9	Al		0.0000	0.16654	0.0000	0.151
10	Mg		0.0000	0.5000	0.5000	0.764
11	Fe		0.0000	0.5000	0.5000	0.085
12	Al		0.0000	0.5000	0.5000	0.151
13	Si		0.22844	0.16673	0.19152	0.794
14	Al		0.22844	0.16673	0.19152	0.206
15	O		0.19140	0.1666	0.07678	1.0000
16	O		0.2100	0.0000	0.2328	1.0000
17	O		0.5070	0.2344	0.23280	1.0000
18	O		0.1901	0.5000	0.07340	1.0000
19	O		0.15170	0.0000	0.43070	1.0000
20	O		0.14070	0.3368	0.4304	1.0000



Crystallography Open Database <a href="http://www.crystallography.net/cod/search.html">http://www.crystallography.net/cod/search.html</a>		
<b>Mineral</b>	Anortita	
<b>Fórmula química</b>	$\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$	
<b>Grupo espacial</b>	P-1 (2)	
<b>Sistema cristalino</b>	Triclínico	
<b>Parámetros de la celda unidad</b>	a: 8.1860 b: 12.876 c: 14.182	$\alpha$ : 93.3 $\beta$ : 115.79 $\gamma$ : 91.120
		

## II. PUBLICACIÓN

V.24 N.01

## REVISTAMATÈRIA

ISSN 1517-7076 artigo e-12321, 2019

**Análisis arqueométrico de pigmentos del sitio arqueológico Tambo Colorado por difracción de rayos X sincrotrón**

Archaeometrical analysis of pigments from Tambo Colorado archaeological site by synchrotron X-ray diffraction

Elvira Zeballos-Velásquez<sup>1</sup>, Véronique Wright<sup>2</sup>, Leopoldo Suescun<sup>3</sup>, Esteban Asto<sup>1</sup><sup>1</sup> Laboratorio de Cristalografía. Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Lima, Perú.<sup>2</sup> Ministère des Affaires Étrangères et du Développement International (MAEDI), Institut Français d'Études Andines (IFEA), UMIFRE 17 - CNRS MAE USR3337, Projet de Recherche Tambo Colorado, Lima, Lima, Peru<sup>3</sup> Cryssmat-Lab / Cátedra de Física / DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Montevideo, Uruguay.

e-mail: ezeballosv@unmsm.edu.pe, vero\_wright@hotmail.com, leopoldosuescun@gmail.com, elvis27anis@gmail.com.

**RESUMEN**

A pesar de la excepcional arquitectura y policromía del sitio arqueológico de Tambo Colorado, no ha habido trabajos de conservación ni en las estructuras arquitectónicas de tierra cruda, ni en las superficies. Estos trabajos requieren una comprensión adecuada del estado de conservación de la arquitectura del sitio y el análisis de los materiales utilizados. Con este propósito, los resultados del presente estudio pretenden explicar la naturaleza de los materiales (pigmentos) utilizados en las pinturas murales, así como determinar las fuentes de estos materiales (canteras). Para ello, pigmentos de cantera fueron investigados por la técnica de difracción de rayos X, usando radiación sincrotrón, y refinamiento estructural por el método de Rietveld. Se determinó la composición de los pigmentos, identificando las fases de anortita, hematita, cuarzo, clorita, halita, yeso, ortoclasa, illita, jarosita, calcita, caolinita, zinwaldita, cristobalita, anhidrita y albita. El refinamiento Rietveld confirmó la presencia de estas fases y determinó el porcentaje en peso de cada una de ellas.

**Palabras-clave:** Pigmento, difracción de rayos-X, método de Rietveld, radiación sincrotrón.

**ABSTRACT**

Despite the exceptional architecture and polychromy of archaeological site of Tambo Colorado, there has been no conservation work or in the architectural structures of raw earth, nor on the surfaces. These jobs require a proper understanding of the state of conservation of the site architecture and the analysis of the materials used. With this purpose, the results of the present study tries to explain the nature of the materials (pigments) used in the mural paintings, as well as determine the sources of these materials (quarries). To do this, pigments of quarry were investigated by the technique of X-ray diffraction, using synchrotron radiation, and structural refinement by the Rietveld method. It was determined the composition of pigments, identifying the phases of anorthite, quartz, hematite, chlorite, halite, gypsum, orthoclase, illite, jarosite, calcite, kaolinite, zinwaldite, cristobalite, anhydrite and albite. Rietveld refinement confirmed the presence of these phases and determined the percentage by weight of each of them.

**Keywords:** Pigments, X-ray diffraction, Rietveld method, synchrotron radiation.

**1. INTRODUCCIÓN**

El complejo arqueológico Tambo Colorado se encuentra ubicado en la margen derecha del valle de Pisco, cerca del pueblo de Humay, a 290 Km al sur de Lima y a 35 Km de la ciudad de Pisco (Figura 1). También llamado *Pucallacta* o *Pucahuasi* (de *puca* que significa "rojo" en quechua), fue edificado en el camino lateral principal del QhapaqÑan que conecta el camino de la sierra con el camino principal de la costa.

### III. BREVE RESEÑA DEL PROYECTO DE INVESTIGACIÓN DESARROLLADO EN LA ESTACIÓN XPD DEL LABORATÓRIO NACIONAL DE LUZ SÍNCROTRON.

Investigadores docentes y estudiantes del Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Ciencias Físicas, así como de instituciones del exterior (Fig. 36), participaron en la realización del proyecto sobre “*Characterization of the wall polychromy of Tambo Colorado by synchrotron X-ray diffraction*” en las instalaciones del Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas, Brasil), en octubre del 2016.



**Figura 36.** Equipo de investigadores en la estación XPD del LNLS.

### **Procedimiento experimental**

Por razones de disponibilidad, fueron usados dos tipos de detectores: lineal y puntual. Inicialmente fue usado el detector lineal; se procedió a medir la muestra patrón  $\text{LaB}_6$  para determinar las condiciones instrumentales como la longitud de onda. Luego se estableció las condiciones de medida:

Paso: 0.005

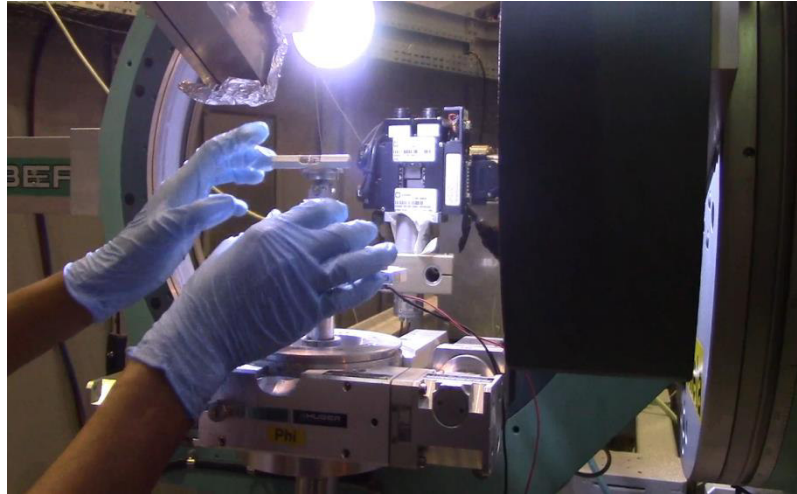
Rango de barrido: 3- 104°

Cuentas: 78064

Como establece la metodología de trabajo, en cada medida se procedió a calibrar por computador el haz incidente, según el siguiente procedimiento:

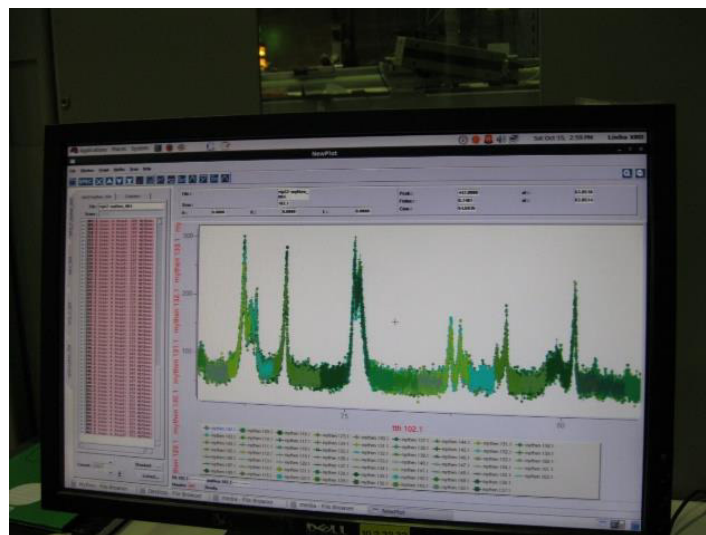
- Ajuste de la posición del detector.
- Maximización de la intensidad del haz incidente.
- Alineamiento de la posición del portamuestra (Fig. 37); esto es requerido pues la muestra gira en torno al eje z.
- Calibración del ángulo de medición.
- Verificación de los datos de máxima intensidad y posición del portamuestra.
- Determinación del rango angular de barrido y el paso de medición.





**Figura 37.** Calibración de la posición del portamuestra mediante un nivel de mano.

Alternativamente fue usado el detector lineal. La Fig. 38 muestra el perfil de difracción obtenido con este detector.



**Figura 38.** Perfil de difracción obtenido con detector lineal.

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Página</b>
1. Ubicación geográfica del Complejo Arqueológico Tambo Colorado	4
2. Mural del Complejo Arqueológico Tambo Colorado.	4
3. Vista del Complejo Arqueológico Tambo Colorado, mostrando el Palacio Norte.	5
4. Celda unitaria.	10
5. Hoja tetraédrica y hoja octaédrica	11
6. Tipos de estructura A) 1:1, B) 2:1, C) 2:1 alojando cationes y moléculas de agua en su espacio interlaminar, D) 2:1 +1.	12
7. Tubo sellado de rayos X (izquierda) y las partes internas del mismo (derecha).	16
8. Espectro de rayos X, mostrando el espectro continuo y el espectro característico.	17
9. Transiciones de estado de los electrones en el metal del ánodo (Cu).	18
10. Estructura de un generador de radiación sincrotrón.	19
11. Dispositivos de inserción para la generación de radiación sincrotrón.	20
12. Descripción geométrica de la difracción.	21
13. Haz de rayos X interactuando con la muestra.	29
14. Funciones para modelar los picos de difracción.	36
15. Canteras cercanas al Palacio Norte del Complejo Tambo Colorado.	39



	<b>Página</b>
16. Morteros de ágata.	40
17. Muestra etiquetada y almacenada.	40
18. Advanced Photon Source of Argonne National Laboratory.	41
19. Capilar de poliamida utilizado para la medición de DRXS.	41
20. Frontis de las instalaciones de la fuente de luz del LNLS.	42
21. Fuente de luz y estaciones experimentales del LNLS.	43
22. Proceso de calibración para medidas DRXS en la estación XPD del LNLS.	43
23. Difractograma de la muestra M17 (Estación XPD del LNLS).	44
24. Identificación de las fases mineralógicas en la muestra M20.	45
25. Difractogramas de las muestras M16, M17, M18, M19, M20.	46
26. Interface del programa TOPAS.	48
27. Ajustando el orden del polinomio del background.	49
28. Correcciones para el factor LP.	49
29. Ítem Miscellaneous para indicar el paso angular de la medida.	50
30. Refinamiento de los parámetros de la función PV_TCHZ para la fase de cuarzo.	50
31. Refinamiento de los parámetros de la celda unitaria.	51
32. Posiciones atómicas del cuarzo.	51

**Página**

33. Refinamiento Rietveld para la muestra M16.	52
34. Refinamiento Rietveld para las muestras M17 y M18.	53
35. Refinamiento Rietveld para las muestras M19 y M20.	54
36. Equipo de investigadores en la estación XPD del LNLS.	76
37. Calibración de la posición del portamuestra mediante un nivel de mano.	78
38. Perfil de difracción obtenido con detector lineal.	78

## LISTA DE TABLAS

	<b>Página</b>
<i>I. Porcentaje en peso de las fases mineralógicas en pigmentos geológicos (MC) y pigmentos arqueológicos (MM).</i>	6
<i>II. Codificación de las muestras estudiadas en este trabajo</i>	39
<i>III. Fases mineralógicas identificadas en las muestras estudiadas, incluyendo los códigos PDF.</i>	47
<i>IV. Porcentaje en peso de las fases presentes en los pigmentos geológicos.</i>	55
<i>V. Índices R de refinamiento.</i>	56
<i>VI. Cuadro comparativo del porcentaje en peso de las fases presentes en los pigmentos de color amarillo de cantera y de mural.</i>	57
<i>VII. Cuadro comparativo del porcentaje en peso de las fases presentes en los pigmentos de color blanco de cantera y de mural.</i>	58

## REFERENCIAS

- [1] Zeballos-Velásquez, E., Wright, V., Suescun, L., Asto, E. (2019). Archaeometrical analysis of pigments from Tambo Colorado archaeological site by synchrotron X-ray diffraction. *Revista Matéria*, Vol. 24, N°1.
  
- [2] Wright, V., Pacheco, G., Torres, H., Huaman, O., Watanave, A., Zeballos-Velásquez, E. L., Suchomel, M. R., Suescun, L., Moulin, C., Melero Sandoval, P. C. (2016). Mural Paintings in Ancient Peru: The Case of Tambo Colorado, Pisco Valley. *STAR: Science and Technology of Archaeological Research*, Vol. 1, N° 2, 11-20.
  
- [3] Asto, E., Zeballos-Velásquez, E. Pigmentos de tambo colorado: investigando su procedencia por técnicas físicas. OPENLAB—Caracterización De Materiales Mediante Difracción De Rayos X. Evento auspiciado por la IUCr. Realizado en La Paz- Bolivia, setiembre 2016. Modalidad Poster.
  
- [4] Asto, E., Zeballos-Velásquez, E. (2016). Determinación de la composición de materiales arqueológicos por difracción de rayos-X convencional y sincrotrón. Año internacional de la luz y las tecnologías Basadas en la Luz II. Evento organizado por el Instituto de Investigación de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Modalidad poster y ponencia.
  
- [5] Asto, E., Zeballos-Velásquez, E. (2017). Proyecto de investigación desarrollado en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón de Campinas-Brasil. I Encuentro de Física y Minicursos. Evento organizado por el grupo de Investigación Cristalografía, Edafología, Arqueometría y Nuevos Materiales (CEANUM). Modalidad poster y ponencia.

- [6] Asto, E., Zeballos-Velásquez, E. (2018) Determinación de la composición de pigmentos geológicos por Difracción de rayos X Sincrotrón y Método de Rietveld. II Encuentro de Física. Evento organizado por el Grupo de Investigación Cristalografía, Edafología, Arqueometría y Nuevos Materiales (CEANUM). Modalidad poster y ponencia.
  
- [7] Asto, E., Zeballos-Velásquez, E. (2018). Proyecto desarrollado en la estación Experimental XPD del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón de Brasil. II Encuentro de Física. Evento organizado por el Grupo de Investigación Cristalografía, Edafología, Arqueometría y Nuevos Materiales (CEANUM). Modalidad poster y ponencia.
  
- [8] Asto, E., Zeballos-Velásquez, E. (2018). Análisis de la composición mineralógica de pigmentos geológicos por difracción de rayos X sincrotrón y Método de Rietveld. XVII Encuentro Científico Internacional de Invierno. Realizado en la Universidad Ricardo Palma. Modalidad ponencia.
  
- [9] Asto, E., Zeballos-Velásquez, E. (2018). Estudio de la procedencia de pigmentos arqueológicos por difracción de rayos X sincrotrón y método de Rietveld. III Reunión de la Asociación Latinoamericana de Cristalografía (LACA) y del I Encuentro de la Asociación Chilena de Cristalografía. Realizado en la Universidad Católica de Valparaíso. Modalidad ponencia.
  
- [10] Shechtman, D. y col. (1984). *Phys. Rev. Lett.* 53, 1951.
  
- [11] Amigo, J. M. *Cristalografía*. Madrid, España: Ed. Rueda.
  
- [12] *Report of the Executive Committee for 1991. Acta Cryst.* (1992). A48, 922-946. International Union of Crystallography.

- [13] Domínguez, J.M., Schifter, I. (1995). *Las Arcillas: El Barro Noble*. México, México: Fondo de Cultura Económica.
- [14] Bergaya, F., Lagaly, G. (2013). General Introduction: Clays, Clay Minerals and Clay Science. *Developments in Clay Science, Vol. 5*, 1-19.
- [15] Brigatti, M. F., Galán, E., Theng, B.K. (2013). Structure and Mineralogy of clay Minerals. *Developments in Clay Science, Vol. 5*, 21-81.
- [16] Velde, B. (1995). *Origin and Mineralogy of Clays*. Paris, Francia: Springer.
- [17] Billinge, S.J., Dinnebier, R. E. (2008). *Powder diffraction: Theory and Practice*. United Kingdom: The Royal Society of Chemistry.
- [18] Percharsky, V. K., Zavalij, P. Y. (2009). *Diffraction and Structural Characterization of Materials*, 2nd. United States: Springer.
- [19] Mobilio, S., Boscherini, F., Meneghini, C. (2015). *Synchrotron Radiation: Basics, Methods and Applications*. Italy: Springer.
- [20] Willmott, P. (2011). *An Introduction to Synchrotron Radiation: Techniques and Applications*. United Kingdom: Wiley.
- [21] Klug, H. P., Alexander, L.E. (1974). *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. United States: John Wiley & Sons.

- [22] Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-Ray Diffraction*. Massachusetts, United States: Addison-Wesley.
- [23] Bhuvanesh, N., Clearfield, A., Reibenspies, J. (2008). *Principles and Applications of Powder Diffraction*. United States: Wiley.
- [24] Young, R. A. (1993). *The Rietveld Method*. United States, Oxford University Press.
- [25] Casagrande, S., Blanco, R. (2005). Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. *Ed. Universidad Nacional de Ingeniería, Vol. 9, N° 1*.
- [26] Toby, B.H. (2006). R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?. *Powder Diffraction, Vol. 21, N° 1, 67-70*.
- [27] Lee, P. L., Shu, D., Ramanathan, M., Preissner, C., Wang, J., Beno, M. A., Von Dreele, R. B., Ribaud, L., Kurtz, C., Antao, S. M., Jiao, X., Toby, B.H. (2008). *J. Synchrotron Rad.* 15, 427-432.
- [28] Moore, M. M. Reynolds Jr., R. C. (1997). *X-ray Diffraction and the identification and analysis of Clay Minerals*, 2nd. Ed. Oxford University Press, Oxford 378.
- [29] DIFFRACplus. TOPAS/TOPAS R/ TOPAS P. Version 3.0. *Technical Reference*, BRUKER AXS GmbH, Karlsruhe, West Germany.
- [30] DIFFRACplus. TOPAS/TOPAS R/ TOPAS P. Version 3.0. *User's Manual*, BRUKER AXS GmbH, Karlsruhe, West Germany.